Untersuchung der Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit ungewöhnlichen Stickstoffkopplungskonstanten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HARTMUT CZEPLUCH

aus Bad Harzburg

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Untersuchung der Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit ungewöhnlichen Stickstoffkopplungskonstanten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HARTMUT CZEPLUCH

aus Bad Harzburg

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am : 14. Januar 1979
Tag der mündlichen Prüfung : 14. Februar 1979
Berichterstatter : Professor Dr. H.G. Aurich
Mitberichterstatter : Professor Dr. A. Berndt

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit einfach unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wurde als Abkürzung für eine tert.-Butyl-Gruppe das Symbol verwendet.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

74)

Kap. IV.3: H.G. Aurich, H. Czepluch und K. Hahn;
Tetrahedron Lett. 1977, 4373

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung und Problemstellung	1
II	Methoden zur ^{17}O-Markierung der Aminyloxide	11
II.1	Aus Aminylradikalen mit Sauerstoff	11
II.2	Umsetzung mit isotopenmarkiertem tert.-Butyl-hydroxylamin	12
II.3	Abfangreaktionen mit isotopenmarkiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan	13
II.4	Abfangreaktionen mit isotopenmarkiertem 2-Methyl-2-nitro-propan	13
III	Methoden zur Darstellung ^{17}O-markierter Ausgangsverbindungen	14
IV	Darstellung der Aminyloxide	20
IV.1	Ermittlung der Kopplungskonstanten im Di-tert.-butyl-aminyloxid	20
IV.2	Darstellung des N-tert.-Butyl-N--methyl-aminyloxid	23
IV.3	Darstellung der Imidazolinyl-N-oxide und Imidazolinyl-N,N'-dioxide	29
IV.3.1	Diskussion der Spindichteverteilung in den Imidazolinyl-N-oxiden und den Imidazolinyl-N,N'-dioxiden	32
IV.4	Versuche zur Darstellung weiterer Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich	38
IV.5	Darstellung der bicyclischen Aminyloxide	41

IV.5.1 Diskussion der Spindichteverteilung in den bicyclischen Aminyloxiden 45

IV.5.2 Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten in den bicyclischen Aminyloxiden 46

IV.5.2.1 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O im 9-Aza-bicyclo [3.3.1] nonyl-9-oxid 47

IV.5.2.2 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N, a^O und a^H im 8-Aza-bicyclo [3.2.1] octyl-8--oxid 51

IV.5.2.3 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O im 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid 53

IV.5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse 55

IV.6 Darstellung des tert.-Butyl-trifluormethyl-aminyloxid 57

IV.6.1 Diskussion der Spindichteverteilung im tert.-Butyl-trifluormethyl- und im tert.-Butyl-trichlormethyl-aminyloxid 61

IV.7 Aminyloxide mit einem Heteroatom in Nachbarschaft zur Nitroxidgruppierung 63

IV.7.1 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid 63

IV.7.1.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid 66

IV.7.2 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 68

IV.7.2.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 70

IV.7.3 Darstellung des N-(Ethylthio)-tert.--butyl-aminyloxid 73

IV.7.3.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 76

IV.7.4 Darstellung des N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid 78

IV.7.4.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid 80

IV.7.5 Darstellung des 2-Methyl-2-nitro-propan- und des 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikals 81

IV.7.5.1 Diskussion der Spindichteverteilung im 2-Methyl-2-nitro-propan- und im 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikal 83

IV.7.6 Versuche zur Darstellung des Bis-(trimethylsilyl)-aminyloxid und des N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-aminyloxid 85

IV.7.6.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-trimethylsiloxy- und im N-tert.-Butyl-N-trimethylstannoxy-aminyloxid 91

IV.7.7 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid 94

IV.7.7.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid 96

IV.7.8 Darstellung der Aminyloxide mit C=O-Gruppierung 97

IV.7.8.1 Diskussion der Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit C=O-Gruppierung 104

V Zusammenfassung 124

VI	Experimenteller Teil	128
VI.1	Vorbemerkungen	128
VI.2	Ausgangsprodukte und Hilfssubstanzen	129
VI.3	Darstellungsmethoden	130
VI.3.1	Darstellung der ^{17}O-markierten Ausgangsverbindungen tert.-Butyl-hydroxylamin 18, 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 und 2-Methyl-2-nitro-propan 20	130
VI.3.2	Darstellung der Tetrazene	132
VI.3.2.1	Darstellung von 1,4-Di-tert.-butyl-1,4-dimethyl-tetrazen-2 31	132
VI.3.2.2	Darstellung der bicyclischen Tetrazene	133
VI.3.3	Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-imidazolin 32	134
VI.3.4	Darstellung von N-tert.-Butyl-N-methoxycarbonyl-N-chlor-amin 76	135
VI.3.5	Darstellung des N^1-tert.-Butyl-N^2-methyl-formamidin-N^2-oxid 89	135
VI.4	Erzeugung der Aminyloxide	136
VI.4.1	Erzeugung der Aminyloxide aus Tetrazenen	137
VI.4.2	Erzeugung der Aminyloxide aus N-Nitrosoverbindungen	137
VI.4.3	Erzeugung der Aminyloxide aus N-Chlorverbindungen	138
VI.4.4	Erzeugung der Aminyloxide durch Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas	139
VI.4.5	Erzeugung der Aminyloxide durch Abfangreaktionen mit ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19	141

VI.4.6 Erzeugung der Anionradikale 143

VI.4.7 Erzeugnung der Aminyloxide durch Abfangreaktionen mit ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitro-propan 20 144

VI.4.8 Erzeugung der Aminyloxide durch Umsetzen mit ^{17}O-markiertem tert.-Butyl--hydroxylamin 18 145

VI.4.9 Erzeugung des N^1-tert.-Butyl-N^2-methyl--formamidinyl-N^2-oxid 86 147

Literaturverzeichnis 148

Anhang 158

I Einleitung und Problemstellung

Aminyloxide stellen eine gut untersuchte Klasse von Radikalen dar[1)], dennoch ist das Ausmaß der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom der Aminyloxidgruppierung selbst in einfachen Dialkylaminyloxiden lange umstritten gewesen.

So wurden für Aminyloxide mit Stickstoffkopplungen von $a^N \sim 15$ G ρ^N-Werte zwischen 0,2 und 0,9 diskutiert[1a,2)].

Um nun eine Aussage über die wirkliche Spindichteverteilung in den Aminyloxiden machen zu können, mußten Parameter ermittelt werden, mit denen sich die Kopplungskonstanten in Spindichten umrechnen lassen. Dazu war es notwendig, die Aminyloxide mit ^{17}O-Sauerstoff zu markieren, um mit Hilfe dieses ESR-aktiven Isotops die Sauerstoff-Kopplungskonstanten der Radikale zu bestimmen.

Berechnungen der Spindichteverteilung sind grundsätzlich mit Hilfe der Carplus-Fraenkel-Beziehungen[3)] (1) und (2) möglich.

$$a^N = Q^N_{NN} \cdot \rho^N + Q^N_{OO} \cdot \rho^O \quad (1)$$

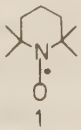
$$a^O = Q^O_{OO} \cdot \rho^O + Q^O_{NN} \cdot \rho^N \quad (2)$$

H.G. Aurich und K. Hahn[4,5] gingen davon aus, daß in erster Näherung der Einfluß der Spindichte des Nachbaratoms vernachlässigbar ist.

$$a^N = Q^N_{NN} \cdot \rho^N \quad (3)$$

$$a^O = Q^O_{OO} \cdot \rho^O \quad (4)$$

Über die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten a^N und a^O von der Lösungsmittelpolarität konnten die Q-Parameter für das 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidyl-oxid 1 ermittelt werden[4,5].



1

Für die Beziehungen (3) und (4) erhielt man folgende Werte:

$$Q^N_{NN} = 33{,}11 \text{ G}$$

$$Q^O_{OO} = 35{,}28 \text{ G}$$

Die allgemeine Gültigkeit dieser experimentell ermittelten Q-Parameter wurde an einer Reihe von Beispielen (Dialkyl-, Alkylaryl-, Diarylaminyloxiden und Amidinyloxiden) bestätigt[4,5]. In allen Fällen ergab die Summe der Spindichten ungefähr eins mit geringen Abweichungen.

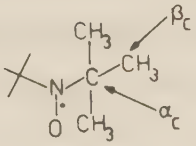
Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel durchgeführt, weitere Aminyloxide mit Isotopensauerstoff zu markieren, um Aufschluß über die Spindichteverteilung - sei es qualitativ oder quantitativ - auch in "komplizierteren" Radikalen dieser Klasse zu erhalten.

Andererseits sollten weitere Beweise für die Gültigkeit der Q-Parameter gefunden und gegebenenfalls die Grenzen der Methode aufgezeigt werden.

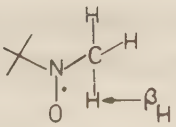
Eine Anzahl von besonderen Problemstellungen wurden bearbeitet:

a) Bisher wurde die Spindichte am Stickstoff in den Aminyloxiden aus der a^N-Kopplung ermittelt (siehe Gleichung (3)). Es stellte sich die Frage, ob es eine Korrelation zwischen der Spindichte am Stickstoff und den Kopplungen von α-C- oder β-C- bzw. β-H-Atomen in diesen Radikalen gibt.

Aus diesem Grunde sollte versucht werden, die Lösungsmittelabhängigkeit der entsprechenden Kopplungskonstanten in den Aminyloxiden 2 und 3 zu ermitteln.

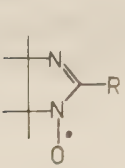


2

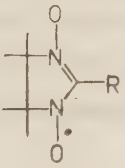


3

b) Von Interesse ist die Frage, ob sich die Beziehungen (3) und (4) auch auf cyclische Verbindungen mit erweitertem Delokalisierungsbereich wie in den Imidazolinyl-N-oxiden 4 und den Imidazolinyl--N,N'-dioxiden 5 anwenden lassen.



4



5

R:

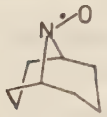
a = $-C_6H_5$

b = -H

c = $-CH_3$

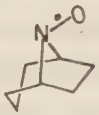
Das Imidazolinyl-N,N'-dioxid 5 ist ein 5-Zentren-7π--Elektronen-System, in dem sich das ungepaarte Elektron zwischen zwei N-O-Gruppen verteilen kann. Hat diese Erweiterung des konjugierten Systems um ein Zentrum im Gegensatz zum Imidazolinyl-N-oxid 4 einen wesentlichen Einfluß auf die Spindichteverteilung?

c) Die bicyclischen Aminyloxide fallen durch besonders große Stickstoffkopplungskonstanten auf.



6

a^N = 18,4 G



7

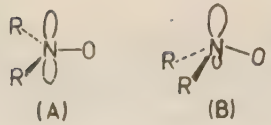
a^N = 19,6 G

8

a^N = 21,1 G

Es war zu vermuten, daß diese großen a^N-Werte weniger durch eine große Spindichte am Stickstoff und eine entsprechend geringere Spindichte am Sauerstoff verursacht werden, als vielmehr dadurch, daß die Aminyloxidgruppe infolge der Ringspannung nicht mehr planar, sondern pyramidal ist. Dies würde bedeuten, daß die von K. Hahn ermittelten Q-Parameter auf diese Aminyloxide nicht mehr anwendbar sind.

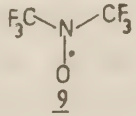
Während nämlich die Geometrie der Aminyloxidgruppe im kristallinen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt ist[6], blieb die Frage, ob in Lösung das Sauerstoff- und das Stickstoffatom sowie die beiden Kohlenstoffatome der Substituenten in einer Ebene liegen (A) oder pyramidal angeordnet sind (B), noch kontrovers[2,7-10].



(A) (B)

Mit Hilfe der ^{17}O-Markierung sollte hier eine Entscheidung getroffen werden können.

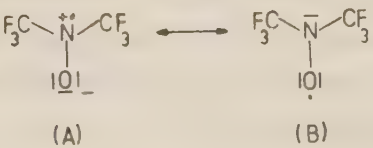
d) Das Bis-trifluormethyl-aminyloxid 9 hat mit a^N = 9,3 G eine ungewöhnlich kleine Kopplungskonstante für den Stickstoff[11].



9

a^N = 9,3 G

Der geringe a^N-Wert, woraus ein kleiner ρ^N-Wert folgt, läßt auf einen extrem großen a^O- bzw. ρ^O--Wert schliessen, hervorgerufen durch den induktiven Effekt der Trifluormethyl-Gruppen (Grenzformel B). Andererseits kann eine bedeutende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die CF_3-Gruppen nicht ausgeschlossen werden.

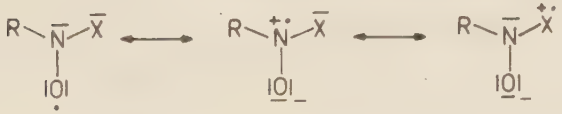


(A) (B)

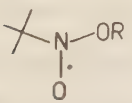
Da das Bis-trifluormethyl-aminyloxid 9 darüberhinaus eine außergewöhnliche Reaktivität am Sauerstoff-

atom zeigt - Additionen an C=C-Doppelbindungen sind bekannt[12] - ließe sich hier ein Zusammenhang zwischen Reaktivität und der Spindichte herstellen.

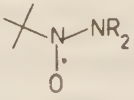
e) Aminyloxide, die in Nachbarschaft zur Radikalgruppierung eine Heteroatom besitzen, können das ungepaarte Elektron in dieses delokalisieren.



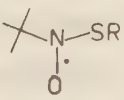
Je nach Art des Heteroatoms variieren die Stickstoffkopplungen erheblich.



10



11

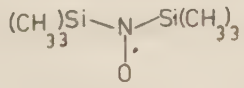


12

a^N = 29,8 G a^N = 18,2 G a^N = 18,0 G

Es ist zu klären, welchen Einfluß ein Heteroatom auf die Spindichteverteilung in diesen Aminyloxiden hat. Außerdem wäre es von Interesse etwas über die Spindichte in den Heteroatomen X zu erfahren, denn die sehr große Stickstoffkopplung im Alkoxy-aminyloxid 10 deutet entweder auf eine Abweichung des Radikals von der Planarität oder auf eine sehr hohe negative Spindichte am zweiten Sauerstoffatom hin.

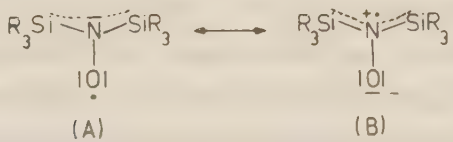
f) Das Bis-trimethylsilyl-aminyloxid 13 hat eine sehr kleine Stickstoffkopplung (a^N = 6,5 G). Dies kann zur Folge haben, daß eine große Sauerstoffkopplung - und damit eine große Spindichte am Sauerstoff - vorliegt, oder daß durch die Beteiligung der 3d-Orbitale des Siliciums eine merkliche Spindichte am Heteroatom resultiert.



a^N = 6,5 G

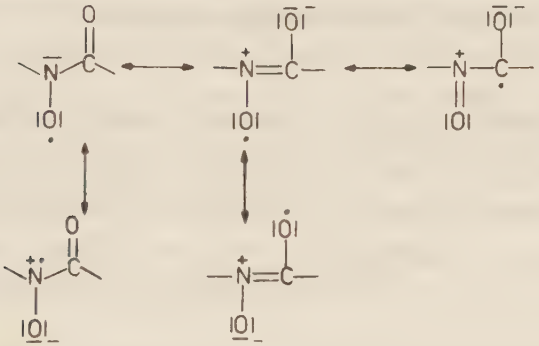
13

R. West et. al.[13,14] neigen zu der Annahme, daß besonders das freie Elektronenpaar in die leeren 3d-Bahnen des Siliciums delokalisiert (A) und weniger das ungepaarte Elektron (B), so daß eine sehr hohe Spindichte am Sauerstoffatom zu erwarten wäre. Unter der Voraussetzung, daß die Q-Parameter auf dieses Aminyloxid noch anwendbar sind, sollte eine ^{17}O-Markierung eine eindeutige Aussage über die Spindichteverteilung ermöglichen.

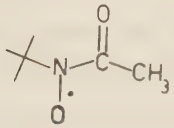


(A) (B)

g) Für die Acylaminyloxide sind eine Anzahl von Resonanzformen möglich, die auch eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Carbonylgruppe beinhalten.



K. Hahn[4] hatte das N-Acetyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 14 vermessen und die Restspindichte für die Carbonylgruppe zu ρ^{CO} = 0,19 bestimmt. Er setzte dabei voraus, daß die von ihm ermittelten Q-Parameter auf dieses Radikal anwendbar sind.



14

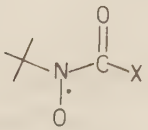
a^N = 7,75 G ρ^N = 0,234

a^O = 20,30 G ρ^O = 0,575

Perkins[15] gelang es in einem Falle den Sauerstoff in der Carbonylgruppe zu markieren, er bestimmte

die Spindichte für diese Stelle zu ρ^{O}_{CO} 0,12. Ferner behauptet er, daß die Spindichte am Carbonylkohlenstoff negativ sein müsse. Dies steht im Widerspruch zu dem von K. Hahn[4] erhaltenen Ergebnis. Hier sollte versucht werden, ob es eine Möglichkeit zur Klärung dieses Widerspruches gibt.

Darüberhinaus sollte ermittelt werden, welchen Einfluß Heteroatome an der Carbonylgruppe auf die Spindichteverteilung am Stickstoff bzw. Sauerstoff haben, da sich in Abhängigkeit von X die a^{N}-Werte ändern.



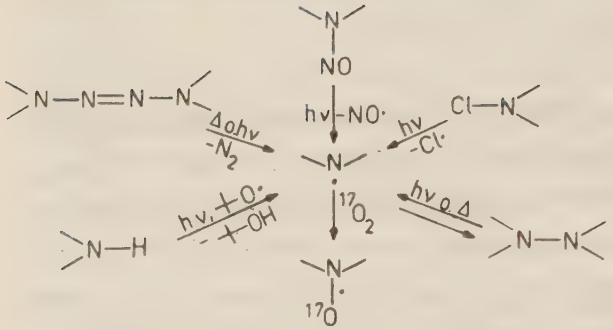
X:		a^{N}/G
$-OCH_3$	15	8,30
-NH⟨ ⟩	16	11,55
-Cl	17	6,75

II Methoden zur ^{17}O-Markierung der Aminyloxide

Oft war es nicht möglich oder zweckmäßig, die gewünschten ^{17}O-markierten Aminyloxide auf dem für die nicht markierten Radikale beschriebenen Wege darzustellen. Häufig mußten Umwege beschritten bzw. neue Synthesewege gesucht werden. Aus diesem Grunde ergaben sich sehr unterschiedliche Verfahren zur Markierung der einzelnen Aminyloxide.

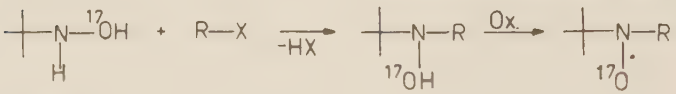
II.1 Aus Aminylradikalen mit Sauerstoff

Eine sehr gute Methode zur ^{17}O-Markierung, insbesondere für Dialkyl-, Alkylaryl- und Diarylaminyloxide ist die Erzeugung von Aminylradikalen durch die photolytische Zersetzung der entsprechenden Tetrazene[16,17], Hydrazine[18], N-Chloramine[19] oder N-Nitrosoamine[20] bzw. durch Dehydrierung von Aminen[7,8] mittels tert.-Butoxy-Radikalen in Gegenwart von wenigen ml O_2-Gas, das mit dem ^{17}O-Isotop angereichert ist. Die jeweiligen Aminyle reagieren mit dem Sauerstoff zu den Aminyloxiden.



II.2 Umsetzung mit isotopenmarkiertem tert.-Butyl-hydroxylamin

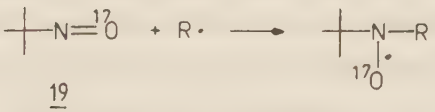
Für einige der zu untersuchenden Aminyloxide führte die Isotopenmarkierung aus den Aminyl-Radikalen nicht zum Erfolg. Gute Ergebnisse konnten dagegen erhalten werden, wenn der Sauerstoff mit Hilfe von markiertem tert.-Butyl-hydroxylamin in die Verbindungen eingeführt wurde. Die gebildeten N-Hydroxyverbindungen ließen sich dann zu den entsprechenden Aminyloxiden oxidieren.



18

II.3 Abfangreaktionen mit isotopenmarkiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan

Eine sehr häufig angewendete Methode zur Darstellung von Aminyloxiden ist das Abfangen kurzlebiger Radikale mit Nitrosoverbindungen[21,22]. Auch diese Methode ließ sich in einigen Fällen zur Isotopenmarkierung von Aminyloxiden benutzen. Allerdings mußte zu diesem Zweck noch eine brauchbare Methode zur Darstellung des isotopenmarkierten 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 erarbeitet werden.

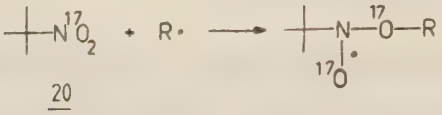


19

II.4 Abfangreaktionen mit isotopenmarkiertem 2-Methyl-2-nitro-propan

Auch mit 2-Methyl-2-nitro-propan ist es möglich, Radikale mit guten Donoreigenschaften abzufangen[23] (einfache Alkylradikale reagieren nicht[24]). Man erhält so auf einfache Weise Aminyloxide der Struktur

$\begin{array}{l}\\ \\ \text{N-OR,}\end{array}$ in denen beide Sauerstoffatome isotopenmarkiert sind.

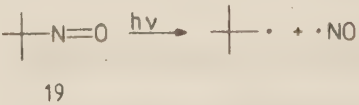


20

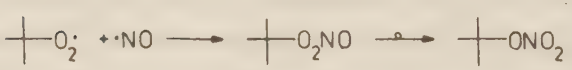
III Methoden zur Darstellung ^{17}O-markierter Ausgangsverbindungen

a) tert.-Butyl-hydroxylamin

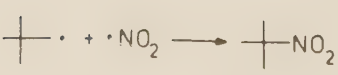
J.A. Maassen und Th.J. de Boer[25] beschreiben die Reaktion von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 mit molekularem Sauerstoff zum 2-Methyl-2-nitro-propan 20. In einer neueren Arbeit diskutieren de Boer et. al.[26] den Reaktionsmechanismus und stellen fest, daß die Nitroverbindung 20 nur Nebenprodukt und das tert.-Butyl-nitrat 21 Hauptprodukt ist.



19



21



20

Danach wird die eingesetzte Nitrosoverbindung 19 homolytisch gespalten. Das gebildete tert.-Butyl--Radikal reagiert schnell mit dem Sauerstoff zum tert.-Butoxy-Radikal, während das Stickstoffmonoxid sich nur langsam zum Stickstoffdioxid umsetzt. Rekombination des tert.-Butoxy-Radikals mit dem Stickstoffmonoxid liefert nach einer Umlagerung das tert.-Butyl-nitrat. 2-Methyl-2-nitro-propan 20 bildet sich bei der Reaktion von tert.-Butyl-Radikalen mit Stickstoffdioxid.

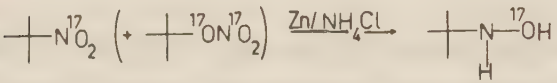
Die Anwendung dieser Methode zur Darstellung ^{17}O-markierter Verbindungen ist wegen des hohen Preises von ^{17}O-angereichertem Sauerstoffgas nur sinnvoll, wenn sie sich auch im Mikromaßstab vernünftig durchführen läßt. K. Hahn[4)] hatte erstmals nach diesem Verfahren isotopenmarkiertes 2-Methyl-2-nitro-propan 20 dargestellt.

Es ist möglich, die Ausbeute an Nitroverbindung zu erhöhen, wenn man versucht, möglichst äquimolare Mengen an 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 und Sauerstoffgas einzusetzen[26)].

Eine Lösung von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in n-Hexan wird sorgfältig entgast und dann mit ^{17}O-an-

gereichertem Sauerstoffgas beschickt. Unter ständiger Kühlung wird mit einer IR-Lampe so lange bestrahlt, bis die Lösung farblos ist (Lösungen von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 sind blau gefärbt).

Das Gemisch aus tert.-Butyl-nitrat 21 und der Nitroverbindung 20 läßt sich im Mikromaßstab mit Zink in wässriger Ammoniumchlorid-Lösung zum tert.-Butyl-hydroxylamin 18 reduzieren[27,28]. Es wird in Form seines Hydrochlorides isoliert.



20 (21) 18

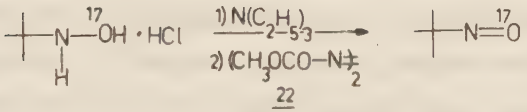
b) 2-Methyl-2-nitroso-propan

Einige der zu untersuchenden Radikale ließen sich aus Aminyl-Radikalen in Gegenwart von Sauerstoff nur in sehr geringer Konzentration oder überhaupt nicht herstellen, während Abfangreaktionen mit 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 zu guten Erfolgen führte. Deshalb wurde eine Synthese zur ^{17}O-Markierung von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 ausgearbeitet.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Oxidation von aromatischen Hydroxylaminen mit Azodicarbonsäureestern zu Nitrosoverbindungen beschrieben[29,30],

während diese Reaktion auf Alkylhydroxylamine noch nicht angewendet wurde.

Zur Darstellung von markiertem 2-Methyl-2-nitroso--propan 19 wurde partiell markiertes tert.-Butyl--hydroxylamin 18 in Form seines Hydrochlorids in Benzol suspendiert und die Base mit einigen Tropfen Triethylamin freigesetzt. Zu der gekühlten Lösung tropft man vorsichtig die äquivalente Menge an Azo--dicarbonsäuredimethylester 22 in Benzol und rührt noch einige Zeit. Das ausgefallene Festprodukt wird von der tiefblauen Lösung abfiltriert.



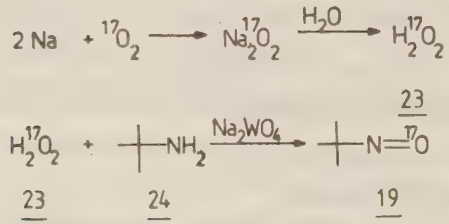
18 19

Ein Nachteil der Methode besteht allerdings darin, daß man so erhaltenes 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 nicht in Substanz isolieren kann, da es sich wegen seiner leichten Flüchtigkeit nicht ohne extrem große Verluste vom Lösungsmittel abtrennen läßt. Trotzdem konnten die gewünschten Aminylexide mit dieser Lösung dargestellt werden.

Weitere Versuche, die Nitrosoverbindung 19 in Substanz zu isolieren schlugen fehl.

J.R.L. Smith[31] beschreibt die Oxidation von Naphthalin mit Sauerstoff in Gegenwart von Eisen-(II)--Salzen und 2-Mercapto-benzoesäure. Es stellt sich die Frage, ob diese Oxidationsreaktion auch mit tert.-Butylamin an Stelle von Naphthalin durchzuführen ist. Vorversuche im Mikromaßstab zeigten deutlich eine Reaktion an, die auf eine Umsetzung zur Nitrosoverbindung hindeutete. Allerdings konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Isotopenmarkiertes Wasserstoffperoxid ist von einer israelischen Gruppe dargestellt worden[32], allerdings wurde keine genaue Arbeitsvorschrift angegeben. Danach wird Natriummetall im Sauerstoffstrom zum Natriumperoxid verbrannt und anschließend zum Wasserstoffperoxid 23 hydrolysiert.



Mit so erhaltenem Wasserstoffperoxid würde sich dann tert.-Butylamin 24 auf bekanntem Wege zum 2-Methyl--2-nitroso-propan 19 oxidieren lassen[33].

Wie jedoch bei den Vorversuchen festzustellen war, bildete sich beim Freisetzen des Wasserstoffperoxid 23 mit wenig Wasser eine gelartige Masse, aus der das Wasserstoffperoxid 23 nicht ohne weiteres vom entstandenen Natriumhydroxid abgetrennt werden kann. Aus diesem Grunde konnte dieser Syntheseweg zur Darstellung des markierten 2-Methyl-2-nitroso--propan 19 nicht eingeschlagen werden.

IV Darstellung der Aminyloxide

IV.1 Ermittlung der Kopplungskonstanten im Di-tert.-butyl-aminyloxid

Am Beispiel des Di-tert.-butyl-aminyloxid 2 soll kurz das allgemeine Prinzip zur Ermittlung von ^{17}O-Kopplungskonstanten erläutert werden.

^{17}O-markiertes Di-tert.-butyl-aminyloxid läßt sich auf verschiedenen Wegen darstellen. Einmal gelingt es, den Isotopensauerstoff einzuführen, indem man das entsprechende Aminylradikal in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt[5,8,34]. Andererseits ist bekannt, daß 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 unter photolytischen Bedingungen Di-tert.-butyl-aminyloxid liefert[35].

Bestrahlt man eine Lösung von markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in Toluol (oder Benzol) für wenige Sekunden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, so bildet sich sofort das gewünschte Aminyloxid 2.

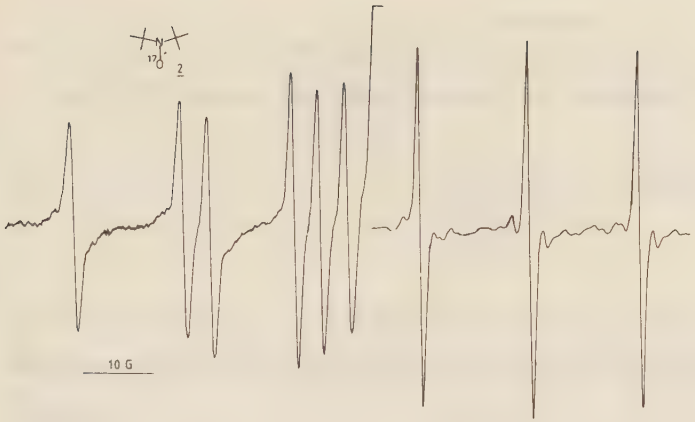


Abb. 1 ESR-Spektrum von Di-tert.-butyl-aminyloxid 2
links: ^{17}O-Satelliten der Tieffeldseite
rechts: normales Spektrum mit verringerter Verstärkung

Das erhaltene ESR-Spektrum läßt sich folgendermaßen erklären:

Durch den Kernspin von eins für das Stickstoffisotop ^{14}N ergeben sich drei äquivalente Linien (im Spektrum rechts). Das Sauerstoffisotop ^{17}O hat einen Kernspin von 5/2, deshalb wird jedes der Stickstoffsignale in sechs gleiche Linien aufgespalten. Der Abstand zwischen der ersten Linie des ^{17}O-Satelliten und der ersten Linie des nicht markierten Radikals entspricht somit dem 2,5-fachen Wert der Sauerstoffkopplung (siehe Abb. 2).

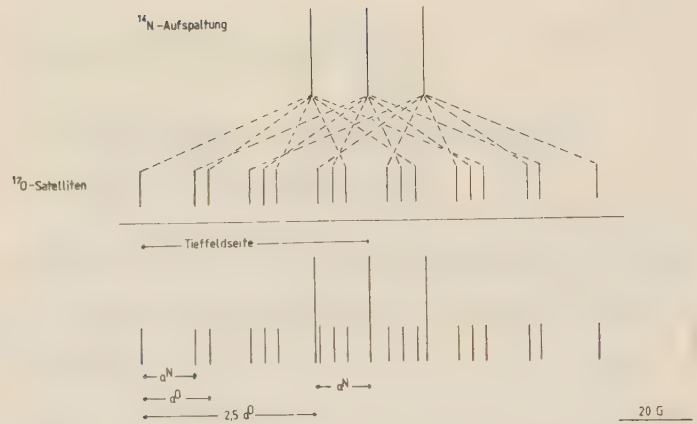


Abb. 2 Schematische Darstellung des ESR-Spektrums von Di-tert.-butyl-aminyloxid 2

Die Intensität der Satellitenlinien wird durch die Aufspaltung auf 1/6 reduziert, dadurch ergibt sich relativ zum Signal des nicht markierten Radikals ein sehr ungünstiges Intensitätsverhältnis. So betragen z.B. bei einem ^{17}O-Gehalt von zehn Prozent, die Intensitäten der Sauerstoffsatelliten nur ungefähr 1,6 Prozent der Linienintensitäten des Hauptspektrums.

Aus dem ESR-Spektrum (Abb. 1) lassen sich folgende Kopplungskonstanten entnehmen:

$$a^N = 15,2 \text{ G}$$

$$a^O = 19,3 \text{ G}$$

Mit den bekannten Q-Parametern und den Beziehungen (3) und (4) lassen sich die Spindichten berechnen:

$a^N = 33{,}11 \cdot \rho^N$ (3) $\qquad \rho^N = 0{,}459$

$a^O = 35{,}28 \; ; \rho^O$ (4) $\qquad \rho^O = 0{,}547$

Damit erhält man eine Gesamtspindichte von 1,oo6. Die Abweichung vom theoretischen Wert eins ist sehr gering.

IV.2 Darstellung des N-tert-Butyl-N-methyl-aminyl-oxid

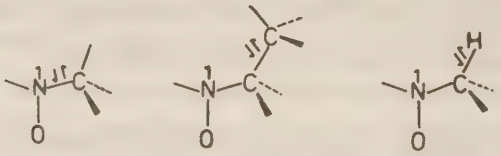
Zur Berechnung der Spindichteverteilung in Aminyl-oxiden wurden bisher die vereinfachten Beziehungen (3) und (4) benutzt[4,5], die in erster Näherung den Einfluß der Spindichte des Nachbaratoms (siehe Gleichung (1) und (2)) vernachlässigen.

Es ist bekannt, daß z.B. im Benzolradikal die Kopplung des α_H-Atoms als Folge der Spinpolarisation der Spindichte am Kohlensotff proportional ist[36].

$a^H \sim \rho^C$

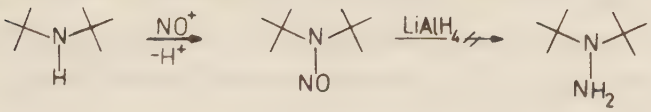
Ebenso ist im methylsubstituierten Benzolradikal die a_{β}^{H}-Kopplung, resultierend aus der Hyperkonjugation, ein Maß für die Spindichte am Ringkohlenstaffatom[37].

Mit Hilfe von Di-tert.-butyl-aminyloxid 2 und N-tert.-butyl-N-methyl-aminyloxid 3 sollte über die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von Lösungsmittelparametern[38-40] geklärt werden, ob die $a_{\alpha}^{^{13}C}$- bzw. $a_{\beta}^{^{13}C}$- und a_{β}^{H}-Kopplungen unter Umständen ein zuverlässigeres Maß für die Spindichte am Stickstoffatom in Aminyloxiden darstellen, da sie praktisch nicht von der Spindichte am Sauerstoffatom beeinflußt werden dürften.



Für die Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten sind äußerst reine Lösungsmittel notwendig. Um Verunreinigungen bei der Erzeugung der Radikale zu vermeiden, ist es daher zweckmäßig, die entsprechenden Tetrazene einzusetzen.

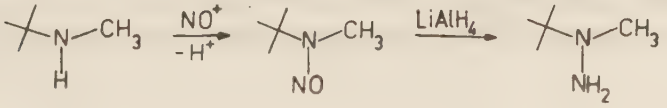
Es wurde zunächst versucht, das 1,1,4,4-Tetra-tert.-butyl-tetrazen-2 zu synthetisieren.



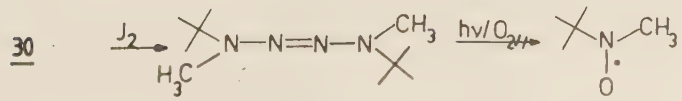
25 26 27

Ausgehend vom Di-tert.-butylamin 25[41] konnte die N-Nitrosoverbindung 26[42] erhalten werden. Es gelang jedoch nicht, sie zum Hydrazin 27 zu reduzieren[42].

Setzt man N-Methyl-N-tert.-butylamin 28[43] zur N-Nitrosoverbindung 29[44] um, so erhält man nach der Reduktion zum Hydrazin 30[45] und dessen anschließender Oxidation das gewünschte Tetrazen 31. Ueberraschenderweise konnte das Aminyloxid 3 nicht durch Photolyse in Gegenwart von Sauerstoff aus 31 erhalten werden, vielmehr lassen sich Radikale nachweisen, die wahrscheinlich durch Folgereaktion von 3 entstanden sind.



28 29 30



31 3

Dehydriert man das N-Methyl-tert.-butylamin mit Di--benzoyl-peroxid in Gegenwart von Sauerstoff, so kann das erwartete Aminyloxid nachgewiesen werden, aber es zeigte sich, daß kein molekularer Sauerstoff vom Aminylradikal aufgenommen wurde, sondern Sauerstoff aus dem Di-benzoylperoxid.

Führt man dagegen die gleiche Dehydrierung mit α,α'--Azo-iso-butyronitril in Gegenwart von Sauerstoff durch, so kann man auch die ^{17}O-Satelliten im ESR--Spektrum nachweisen. Durch diese Darstellungsmethode ist es natürlich nicht möglich, eine exakte Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten und den Lösungsmittelparametern herzustellen, weil überschüssiges N-Methyl-N-tert.-butylamin 28 die Polarität des Lösungsmittels und durch Bildung von Wasserstoffbrücken zum Aminyloxid die Kopplungskonstanten beeinflussen kann[46].

Versucht man die Abweichungen möglichst gering zu halten (z.B. durch eine geringe Konzentration an Amin), so läßt sich eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Lösungsmittelpolarität feststellen.

Lösungsmittel	a^N/G	a^O/G	a^H/G
Cyclohexan	15,40	----	11,25
Toluol	15,57	19,35	11,58
Tetrahydrofuran	15,63	19,20	11,63
Aceton	15,75	-----	11,88
Acetonitril	16,03	18,90	12,15
Isopropanol	16,13	-----	12,50
Ethanol	16,25	18,70	12,63
Methanol	16,38	18,60	12,75

Tab. 1 Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten a^N, a^O und a^H des N-Methyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 3

Als Proportionealitätsfaktor für die Umrechnung der Kopplungskonstanten der β-Wasserstoffatome in die Spindichte am Stickstoff diskutieren Erikson et. al.[47] einen Wert von $Q^N_{CH_3} \sim$ 30 G. Am zuverlässigsten erscheint es jedoch, die Protonenkopplung des von W.C. Danen[48] untersuchten Di-methylaminyl-Radikals ($\rho^N = 1$) als Q-Parameter zu benutzen ($Q^N_{CH_3}$ = 27,36 G). In Tab. 2 sind die aus a^N und die aus $a^H_{CH_3}$ ermittelten Spindichten ρ^N mit ρ^O zusammengefaßt.

Lösungsmittel	ρ_1^N	ρ_2^N	ρ^O	$\Sigma\rho_1$	$\Sigma\rho_2$
Toluol	0,470	0,423	0,548	1,018	0,971
Tetrahydr.	0,472	0,425	0,544	1,016	0,969
Acetonitr.	0,484	0,444	0,535	1,019	0,979
Ethanol	0,491	0,461	0,530	1,021	0,991
Methanol	0,495	0,466	0,527	1,022	0,993

ρ_1: ber. mit $\rho^N = a^N/33,11$

ρ_2: ber. mit $\rho^N = a^H/27,36$ $\qquad \rho^O = a^O/35,28$

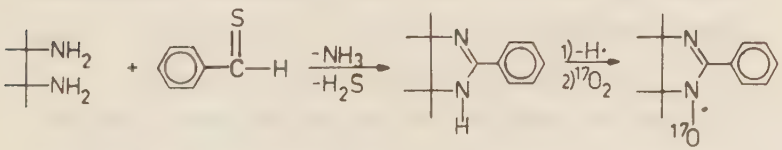
Tab. 2 Spindichteverteilung im N-Methyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 3

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist es hier nicht möglich zu entscheiden, welche der Beziehungen korrekter die Spindichte am Stickstoff wiedergibt. Während mit $\rho^N = a^N/33,11$ die Summe der Spindichten für unpolare Lösungsmittel bessere Ergebnisse liefert, trifft diese Feststellung auf $\rho^N = a^H/27,36$ für die polaren Lösungsmittel zu. Die nach beiden Gleichungen berechneten Gesamtspindichten weichen nicht wesentlich vom theoretischen Wert eins ab.

IV.3 Darstellung der Imidazolinyl-N-oxide und Imidazolinyl-N,N'-dioxide

Um das 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-imidazolinyl-N--oxid 4a und das 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-imidazolinyl-N,N'-dioxid 5a mit Isotopensauerstoff zu markieren, konnte der von Ullmann[49] beschriebene Syntheseweg nicht eingeschlagen werden. Es wurde deshalb zunächst versucht, das noch unbekannte Imidazolin 32 herzustellen, um dann durch Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von Sauerstoff das entsprechende Aminyloxid zu erhalten.

Setzt man 2,3-Diamino-2,3-dimethyl-butan 33[50] mit Thiobenzamid 34 nach einem modifizierten Verfahren von G. Forssel[51] um, so erhält man die gewünschte Verbindung 32. Bei der Belichtung von 32 in Toluol in Gegenwart von Di-tert.-butyl-peroxid und $^{17}O_2$-Gas bildet sich das Imidazolinyl-N-oxid 4a.



33 34 32 4a

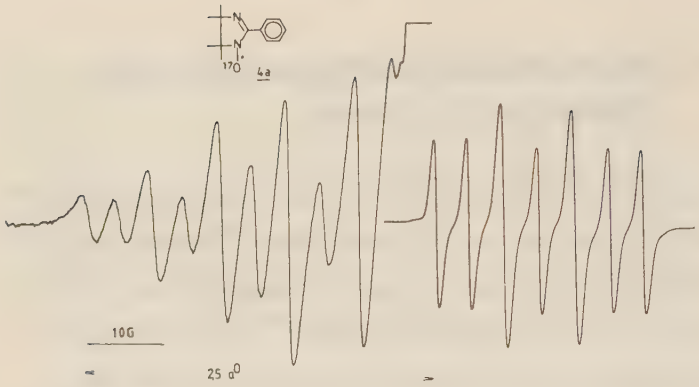


Abb. 3 ESR-Spektrum des Imidazolinyl-N-oxid 4a in Toluol

Die Kopplungskonstanten sind:

$$a_1^N = 9{,}15 \text{ G}$$

$$a_2^N = 4{,}25 \text{ G}$$

$$a^O = 18{,}10 \text{ G}$$

Eine Weiteroxidation der Lösung zum Imidazolinyl-N,N'--dioxid 5a ließ sich unter den gegebenen Bedingungen nicht durchführen.

Verwendet man dagegen ein Gemisch aus Cumol und Di--tert.-butyl-peroxid (2:1) als Lösungsmittel für das Imidazolin und bestrahlt bei tiefen Temperarturen im eingefrorenen Zustand, so entsteht partiell ^{17}O-mar-

kiertes Imidazolinyl-N,N'-dioxid 5a, das folgende Kopplungskonstanten aufweist:

a^N = 7,30 G (2 N)

a^O = 12,20 G (Das Vorhandensein zweier Sauerstoffatome im Molekül läßt sich nicht direkt aus dem Spektrum ableiten)

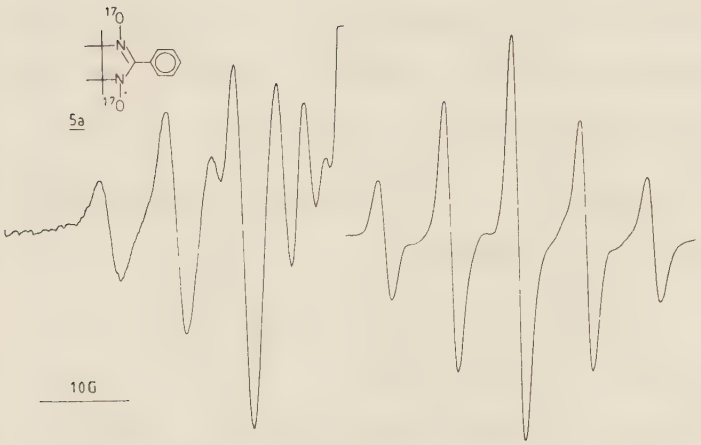
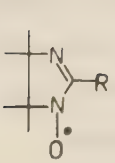
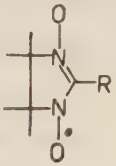


Abb. 4 ESR-Spektrum des Imidazolinyl-N,N'-dioxid 5a in Cumol/Di-tert.-butyl-peroxid (2:1)

IV.3.1 Diskussion der Spindichteverteilung in den Imidazolinyl-N-oxiden und den Imidazolinyl--N,N'-dioxiden



4



5

R:
a = $-C_6H_5$
b = -H
c = $-CH_3$

Mit Hilfe der Beziehungen (3) und (4) lassen sich die Spindichten in den Imidazolinyl-N-oxiden 4 und den Imidazolinyl-N,N'-dioxiden 5 bestimmen (Tabellen 3 und 4). Für die Ermittlung von ρ_4^N am Iminostickstoff von 4 wurde wie bei den acyclischen Amidinyloxiden[5] Q_{NN}^N = 15,3 G verwandt.

		ρ^O	ρ_2^N	ρ_4^N	ρ_3^C
4a	exp.	0,513	0,276	0,278	------
4a	ber.*	0,488	0,268	0,262	-0,016
4b	exp.[a]	(0,502)[b]	0,266	0,288	-0,056
4c	exp.[a]	(0,536)[b]	0,279	0,255	-0,070

a) ermittelt mit den Kopplungskonstanten aus 52)

b) ermittelt mit Hilfe der Bedi-ngung $\sum \rho = 1$

*Der Phenylkern ist hier vernachlässigt, da seine Berücksichtigung praktisch keinen Einfluß auf die Werte hat.

Tab. 3 Spindichteverteilung in den Imidazolinyl-N--oxiden 4

		ρ^O	ρ^N	ρ^C_3	$\rho^C_{3'}$	ρ_o	${}_m\rho_m$	ρ_p
5a	exp.	0,342	0,220	------	-----	-0,0165[54]	0,0065[54]	-0,0141[54]
5a	ber.	0,331	0,245	-0,105	0,007	-0,019	0,001	-0,0170
5b	exp.[a]	(0,344)[b]	0,219	-0,127				
5c	exp.[a]	(0,335)[b]	0,224	-0,118				

a) ermittelt mit den Kopplungskonstanten aus 53)

b) ermittelt mit Hilfe der Bedingung $\sum \rho = 1$

Tab. 4 Spindichteverteilung in den Imidazolinyl-N,N'-dioxiden 5

Für den Phenylkern von 4a hatte Kreilick[55] NMR-spektroskopisch sehr geringe Spindichten für die ortho-, meta- und para-Positionen bestimmt ($\sum \rho_{o,m,p\ \text{Phenyl}} \sim -0{,}02$), für die Spindichten an den C-Atomen 3 und 3' gibt es dagegen keine experimentellen Belege. Geht man aber davon aus, daß in 4a die Spindichte am C-Atom 3 und dem angrenzenden Phenylkern etwa so groß ist wie in den Radikalen 4b und 4c, wo sie aus der Protonenkopplung vom Wasserstoff ($a^H_{C-H} = -27 \cdot \rho^{C}_{3}$[59,60]) bzw. von der Methylgruppe ($a^H_{C-CH_3} = 28 \cdot \rho^{C}_{3}$[61]) ermittelt werden kann, so ergibt sich als Gesamtspindichte für 4a ungefähr eins.

Im Falle des Imidazolinyl-N,N'-dioxid 5a ist die Situation noch übersichtlicher. Neben den ermittelten Spindichten ρ^O und ρ^N stehen ebenfalls die von Kreilick[54] gefundenen Werte für die ortho-, meta- und para-Positionen des Phenylkerns zur Verfügung. Setzt man anstelle der experimentell nicht zugänglichen Werte für ρ^C_3 und $\rho^C_{3'}$ die mit Hilfe einer McLachlan-Rechnung[56] erhaltenen theoretischen Werte ein und summiert über alle Positionen, so erhält man hier $\sum \rho = 0{,}992$. Damit wird gezeigt, daß die vereinfachten Beziehungen (3) und (4) mit den angegebenen Q-Parametern sich auch zur Ermittlung der Spindichteverteilung in solchen Aminyloxiden anwenden lassen, die sich infolge ihrer besonderen

Struktur erheblich von den Dialkylaminyloxiden unterscheiden und daher auch ganz andere Werte für ρ^N und ρ^O aufweisen.

Die Uebereinstimmung der theoretisch berechneten Spindichteverteilung mit den experimentell ermittelten Werten für die überprüfbaren Positionen von 5a bestätigt auch die Zuverlässigkeit der theoretisch berechneten Werte für die Positionen C_3 und $C_{3'}$. Solche Spindichteberechnungen für Aminyloxide nach dem Verfahren von McLachlan[56] waren bis zur Ermittlung einfach zu handhabender Q-Parameter ohne experimentelle Grundlage.

Durch systematische Annäherung berechneter Spindichten an die experimentell ermittelten Werte gelang es I. Lotz[57] allgemeingültige Störparameter h_x und k_{xy} der Gleichungen (5) und (6) für Aminyloxide zu bestimmen:

$$\alpha_x = \alpha_C + h_x \cdot \beta_{CC} \qquad (5)$$

$$\beta_{xy} = k_{xy} \cdot \beta_{CC} \qquad (6)$$

Dabei ist h_x eine Korrektur der durch die Heteroatome X veränderten Coulombpotentiale (gegenüber einem C-Atom) und k_{xy} die veränderten Resonanzintegrale der Atome X und Y. HMO-Spindichteberechnungen nach McLachlan[56]

mit den von I. Lotz[57] ermittelten h_x- und k_{xy}-Parametern lieferten eine gute Uebereinstimmung der berechneten mit den experimentell zugänglichen Spindichten in verschiedenen ^{17}O-markierten Aminyloxiden[4,5].

Für die Spindichteberechnungen der Imidazolinyl-N--oxide 4 und der Imidazolinyl-N,N'-dioxide 5 nach der Methode von McLachlan wurden für die Gleichungen (5) und (6) folgende Parameter verwandt:

4: $\lambda = 1,2 \quad h_O^1 = 1,2 \quad h_N^2 = 1,4 \quad h_N^4 = 0,4 \quad k_{NO}^{1,2} = 1,6$
$k_{NC}^{2,3} = 1,0 \quad k_{CN}^{3,4} = 1,3$

5: $\lambda = 1,2 \quad h_O^1 = 1,2 \quad h_N^2 = 1,6 \quad k_{NO}^{1,2} = 1,6$
$k_{NC}^{2,3} = 1,1 \quad k_{C-C}^{3,3'} = 1,0 \quad k_{C-C(Phenyl)} = 1,0$

Wie schon erwähnt sind diese Parameter allgemein zur Spindichteberechnung auf die verschiedensten Aminyl--oxid-Typen anwendbar[58], lediglich für das Imidazolinyl-N,N'-dioxid mußte h_N auf 1,6 erhöht werden, was wohl auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Aminyloxidgruppen und die damit verbundene Erhöhung des Coulomb-Potentials zurückzuführen ist.

Ebenso wie bei den Imidazolinyl-N-oxiden 4b und 4c kann auch für die Imidazolinyl-N,N'-dioxide 5b und 5c ρ_3^C leicht aus den entsprechenden Protonenkopplungen ermittelt werden. In diesen Fällen wurde a^O nicht bestimmt, ρ^O läßt sich jedoch aus der Differenz zur Gesamtspindichte $\sum\rho = 1$ ermitteln (siehe Tabellen 3 und 4). Die so erhaltenen Werte ρ^O für die Aminyloxide 4b und 4c bzw. 5b und 5c stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten für 4a und 5a überein. Daraus läßt sich schließen, daß in den Imidazolinyl-N-oxiden und den Imidazolinyl-N,N'-dioxiden der jeweilige Substituent R die Spindichteverteilung praktisch kaum beeinflußt.

Es läßt sich zusammenfassend feststellen, daß in den Imidazolinyl-N-oxiden 4 die Spindichte am Sauerstoff geringfügig über 0,5 beträgt, während sie an den beiden Stickstoffatomen zwischen 0,25 und 0,30 liegt.

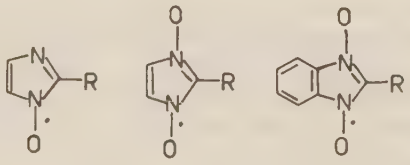
In den um ein Sauerstoffatom erweitertem Imidazolinyl-N,N'-dioxiden 5 ist ρ^N mit 0,22 für die beiden Stickstoffatome nur halb so groß wie in den Di-alkyl--aminyloxiden ($\rho^N \sim 0{,}45$[5]). ρ^O ist dagegen mit Werten zwischen 0,33 und 0,345 mehr als halb so groß

wie in Di-alkyl-aminyloxiden ($\rho^O \sim 0{,}55$[5]), was durch eine negative Spindichte $\rho^C \sim -0{,}1$ am mittleren C-Atom bedingt ist. Eine ganz analoge Spindichteverteilung mit leicht verringertem ρ^N- und geringfügig erhöhtem ρ^O--Wert läßt sich auch für die 1,3-Diaza-cyclohexan-1--yl-N,N'-dioxide[62] ableiten.

D'Anna[63] hatte vor längerer Zeit für die Imidazolinyl--N,N'-dioxide 5 ρ^N zur 0,3 bestimmt und daraus $\rho^O = 0{,}13$ abgeleitet. Diese Ergebnisse stehen nicht mit den obigen im Einklang.

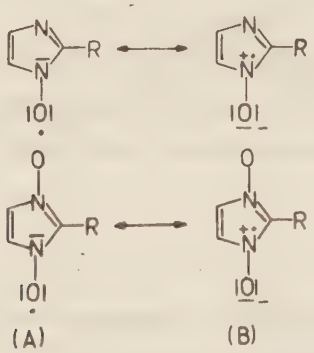
IV.4 Versuche zur Darstellung weiterer Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich

In den Imidazolyl-N-oxiden und den Imidazolyl-N,N'--dioxiden ist eine noch umfangreichere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons möglich als in den entsprechenden Imidazolin-Derivaten.



35 36 37

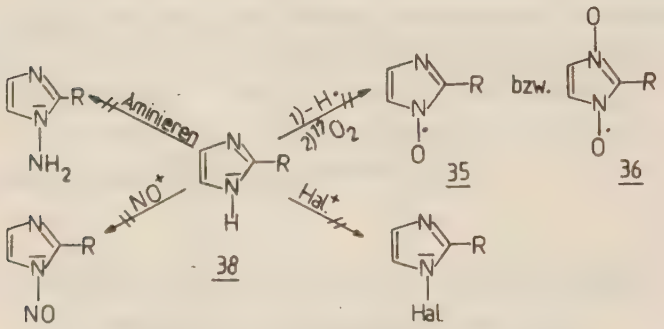
Da sich für die vom Imidazol abgeleiteten Aminyloxide eine Resonanzform mit einem cyclischen 6 π-Elektronensystem formulieren läßt (A), ist es nicht auszuschließen, daß in diesen Radikalen eine Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformel (A) erfolgt, so daß trotz der erhöhten Delokalisierungsmöglichkeit eine größere Spindichte am Sauerstoff resultieren könnte als in den vom Imidazolin abgeleiteten Aminyloxiden.



(A) (B)

Nach dem bekannten Darstellungsverfahren für Imidazolyl-N-oxide und Imidazolyl-N,N'-dioxide[64] läßt sich kein Isotopensauerstoff in diese Verbindung einführen.

Deshalb wurde zunächst das Imidazol 38 hergestellt[65]. Durch direkte Oxidation war kein Radikal zu erhalten. Sämtliche Versuche, geeignete Vorstufen für die Erzeugung der gewünschten Aminyloxide zu synthetisieren schlugen fehl. Eine Aminierung nach dem Verfahren von Glover[66] fand nicht statt.

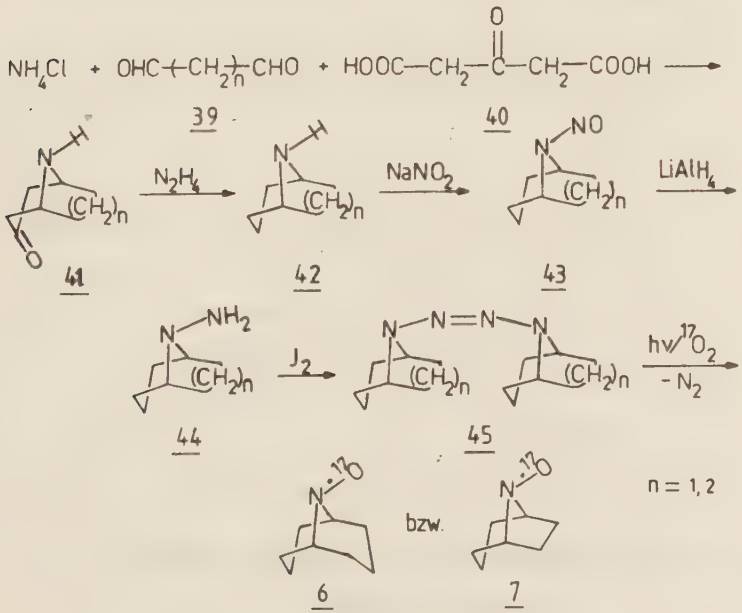


Aehnlich verliefen die Versuche für die ^{17}O-Markierung des Benzimidazolyl-N,N'-dioxid[67-69]. Außer der N-Aminoverbindung ließ sich keine geeignete Vorstufe herstellen[70]. Diese konnte aber nicht in das entsprechende Tetrazen überführt werden.

IV.5 Darstellung der bicyclischen Aminyloxide

1966 isolierten Dupeyre und Rassat[71] ein Aminyloxid, in dem der Aminylstickstoff zwei Brückenkohlenstoffatomen einer bicyclischen Struktur benachbart war. Mendenhall und Ingold[72,73] untersuchten die Reaktionen dieser neuen Aminyloxide. Es gelang nun, in die bicyclischen Aminyloxide Isotopensauerstoff einzuführen[74].

Im Gegensatz zu den bei Rassat[71] und Ingold[73] beschriebenen Darstellungsmethoden wurden die Radikale nach einem modifizierten Syntheseweg hergestellt[75-77].



Führt man eine Robinson-Schöpf-Kondensation[78,79] von Ammoniumchlorid, Succin- bzw. Glutaraldehyd 39 und Acetondicarbonsäure 40[80] unter physiologischen Bedingungen durch (Raumtemperatur, pH = 4), so erhält man die bicyclischen 3-Keto-Amine 41. Die Reduktion der Keto-Gruppe mit Hydrazin führt zu den unsubstituierten Ringverbindungen 42[75]. Ueber die N-Nitrosoverbindungen 43[75,81] konnten durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Hydrazine 44 erhalten werden[45]. Durch vorsichtige Oxidation[16] ließen sich die Tetrazene 45 synthetisieren[82]. Bei der Photolyse in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas in der Meßzelle bildeten sich die gewünschten bicyclischen Aminyloxide 6 und 7.

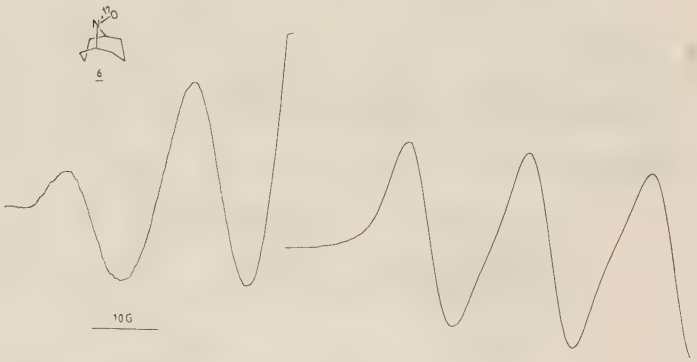


Abb. 5 ESR-Spektrum von 9-Aza-bicyclo[3.3.1]nonyl-9-oxid 6 in Toluol

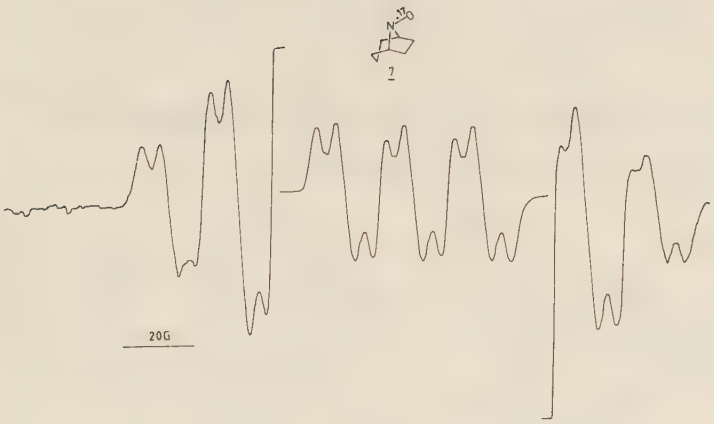


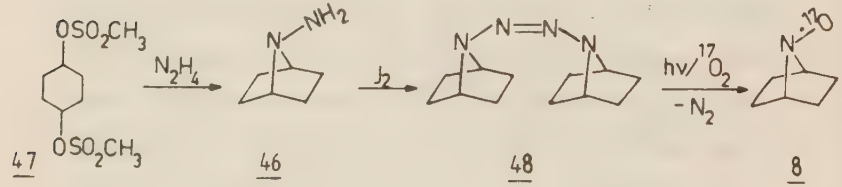
Abb. 6 ESR-Spektrum von 8-Aza-bicyclo [3.2.1] octyl--8-oxid 7 in Toluol

Das 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid 8 wurde erstmals synthetisiert. Bisher war nur ein Benzoderivat bekannt[83].

Das bicyclische Amin, welches als Ausgangssubstanz für die Darstellung dieses Aminyloxids dienen könnte, wurde von Fraser und Swingle[84] dargestellt. Allerdings ist der Syntheseweg sehr aufwendig.

Eine elegante Methode, das 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-N-amin 46 herzustellen, fanden Dervan und Uyehara[85].

Ausgehend vom cis-Cyclohexan-1,4-dimesylat 47[86] wurde durch Reaktion mit Hydrazin das N-Amin 46 dargestellt. Die Oxidation mit Jod führte zum entsprechenden Tetrazen 48. Bei der Photolyse in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas bildet sich das Aminyloxid 8.



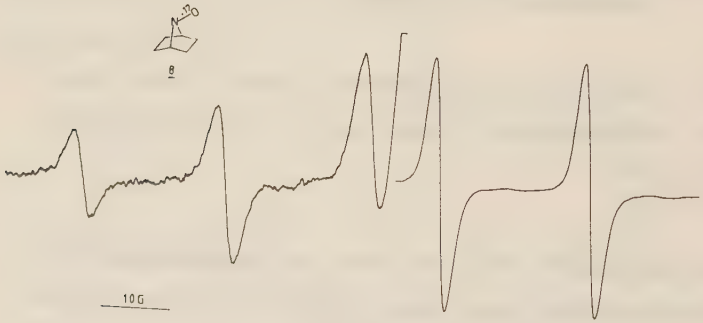


Abb. 7 ESR-Spektrum von 7-Aza-bicyclo[2.2.1]heptyl--7-oxid 8 in Toluol (die 3. Linie des ^{14}N--Spektrums ist nicht abgebildet)

Aus den ESR-Spektren für die bicyclischen Aminyloxide lassen sich folgende Kopplungskonstanten entnehmen:

Aminyloxid	a^N/G	a^O/G	a^H/G
6	18,4	19,6	----
7	19,6	19,8	5,13 (2 H)
8	21,1	20,3	----

Tab. 5 Kopplungskonstanten der bicyclischen Aminyloxide 6-8 in Toluol

IV.5.1 Diskussion der Spindichteverteilung in den bicyclischen Aminyloxiden

Wendet man die Beziehungen (3) und (4) mit den bekannten Q-Parametern formal zur Berechnung der Spindichten in den bicyclischen Aminyloxiden an, so erhält man mit den gemessenen Kopplungskonstanten:

Aminyloxid	ρ^N	ρ^O	$\Sigma\rho$
6	0,556	0,555	1,112
7	0,592	0,561	1,153
8	0,637	0,575	1,212

Tab. 6 Versuch der Berechnung der Spindichten in den bicyclischen Aminyloxiden 6-8 mit den Q-Parametern Q^N_{NN} = 33,11 G und Q^O_{OO} = 35,28 G

Die Summe der Spindichten weicht in allen drei Aminyloxiden erheblich von dem theoretischen Wert eins ab. Daraus kann geschlossen werden, daß die bekannten Q-Parameter auf diese bicyclischen Radikale nicht angewendet werden können. Der Grund dafür dürfte sein, daß in diesen Radikalen die Aminyloxidgruppe nicht mehr planar ist sondern infolge der Ringspannung pyramidal gebaut ist.

IV.5.2 Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten in den bicyclischen Aminyloxiden

Es kann vermutet werden, daß es für die bicyclischen Aminyloxide keine allgemeingültigen Q-Parameter gibt, da die Abweichung von der Planarität in den einzelnen Radikalen dieses Typs verschieden groß sein sollte.

Von Interesse war dennoch die Frage, ob die Kopplungskonstanten in diesen Aminyloxiden überhaupt eine Korrelation mit empirisch ermittelten Lösungsmittelparametern zeigen.

IV.5.2.1 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O im 9-Aza-bicyclo[3.3.1]nonyl-9-oxid

Die ESR-spektroskopisch ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	E_T-Wert kcal/mol	a^N/G	a^O/G
Cyclohexan	31,2	18,15	20,10
Toluol	33,9	18,40	19,80
Aceton	42,2	18,60	19,60
Acetonitril	46,0	18,75	19,25
Ethanol	51,9	19,00	19,05
Methanol	55,5	19,15	18,75

Tab. 7 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom 9-Aza-bicyclo[3.3.1]nonyl-9-oxid 6 von den E_T-Werten

Wie erwartet wächst mit steigender Lösungsmittelpolarität a^N von 18,15 G (Cyclohexan) bis 19,15 G (Methanol) kontinuierlich an, während a^O von 20,10 G (Cyclohexan) auf 18,75 G (Methanol) stetig abfällt.

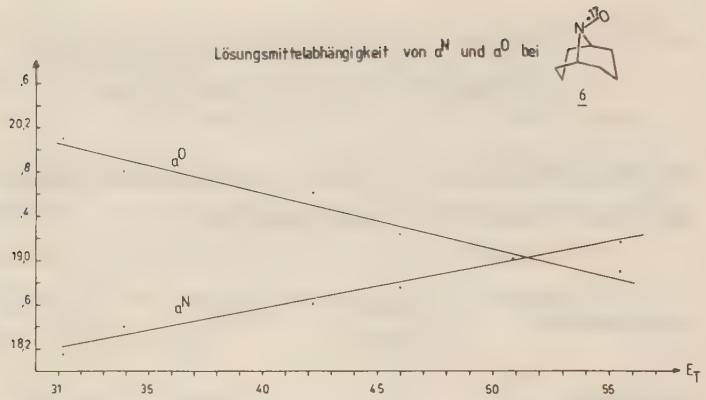


Abb. 8 Graphische Darstellung von a^N und a^O gegen die E_T-Werte beim 9-Aza-bicyclo [3.3.1] nonyl-9-oxid 6

Die Ausgleichsgeraden, die die Kopplungskonstanten mit den E_T-Werten verknüpfen, werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$a^N = 3{,}823 \cdot 10^{-2} E_T + 17{,}014 \quad (r = 0{,}9907) \quad (7)$$

$$a^O = -5{,}118 \cdot 10^{-2} E_T + 21{,}646 \quad (r = 0{,}9754) \quad (8)$$

Ermittelt man aus diesen Gleichungen auf die bekannte Weise[4] die Q-Parameter, so erhält man folgende Werte:

$$Q^N_{NN} = 33{,}2 \text{ G}$$

$$Q^O_{OO} = 44{,}4 \text{ G}$$

Tatsächlich wirkt sich also eine Abweichung von der Planarität in diesem Aminyloxid sehr viel stärker auf den Q-Parameter des Sauerstoffatoms als auf den des Stickstoffatoms aus. Während sich der Q^N_{NN}-Wert gegenüber dem von K. Hahn[4] ermittelten praktisch nicht verändert (Q^N_{NN} = 33,1 G bei K. Hahn, Q^N_{NN} = 33,2 G im Aminyloxid 6), wird der Q^O_{OO}-Parameter signifikant größer (Q^O_{OO} = 44,4 G gegenüber Q^O_{OO} = 35,3 G bei K. Hahn).

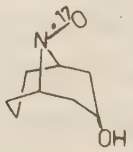
Setzt man diese Parameter in die Gleichungen (3) und (4) ein, so ergeben sich als Spindichten:

$$\rho^N = 0{,}554$$

$$\rho^O = 0{,}446$$

Das heißt, die Spindichteverteilung zwischen Sauerstoff und Stickstoff hat sich im Gegensatz zu den von K. Hahn[4] vermessenen Dialkyl-aminyloxiden deutlich verändert. Beträgt die Spindichte in planaren oder nahezu planaren Dialkylaminyloxiden am Sauerstoff etwa 0,54 und am Stickstoff etwa 0,46[4,5], so ergibt sich für das bicyclische Aminyloxid 6 mit ρ^N = 0,554 und ρ^O = 0,446 eine Umkehrung der Verteilung.

Diese neuen Q-Parameter wurden an einem Derivat des bicyclischen Aminyloxids, dem 3-Hydroxy-9-aza-bicyclo[3.3.1]nonyl-9-oxid 49, auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft.



49

Mit den Kopplungskonstanten

$$a^N = 18,3\ G$$

$$a^O = 19,5\ G$$

$$a^H = 0,6\ G \quad (2\ H)$$

erhält man die Spindichten

$$\rho^N = 0,551$$

$$\rho^O = 0,439.$$

Die Gesamtspindichte von 0,990 zeigt, daß diese Q-Parameter auf neungliedrige bicyclische Aminyloxide, bei denen sich das Stickstoffatom in der Brücke befindet, anwendbar sind.

IV.5.2.2 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N, a^O und a^H im 8-Aza-bicyclo[3.2.1]octyl-8-oxid

Bestimmt man die Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten des 8-Aza-bicyclo[3.2.1]octyl-8-oxid 7 und den E_T-Werten, so ist eine Abhängigkeit für die Sauerstoffkopplung festzustellen, nämlich ein Absinken von 20,20 G (Cyclohexan) auf 19,25 G (Acetonitril). Ueberraschenderweise ist diese Korrelation bei den Stickstoffkopplungen nicht zu registrieren. Allerdings zeigen die beiden Wasserstoffatome an den Brückenkohlenstoffen wiederum eine Lösungsmittelabhängigkeit. Die Wasserstoffkopplung a^H steigt von 5,00 G (Cyclohexan) auf 5,50 G (Ethanol) an (siehe Tabelle 8).

Lösungsmittel	E_T-Wert kcal/mol	a^N/G	a^O/G	a^H/G (2 H)
Cycohexan	31,2	19,50	20,20	5,00
Toluol	33,9	19,60	19,80	5,13
Aceton	42,2	19,45	19,55	5,35
Acetonitril	46,0	19,40	19,25	----
Ethanol	51,9	19,25	-----	5,50

Tab. 8 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom 8-Aza-bicyclo[3.2.1]octyl-8-oxid 7 von den E_T-Werten

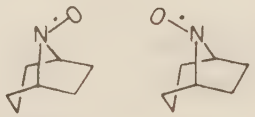
Die Verknüpfung von a^O und a^H bei dem Aminyloxid 7 mit den E_T-Werten wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$a^O = -5,573 \cdot 10^{-2} E_T + 21,836 \quad (r = 0,96117) \quad (9)$$

$$a^H = 2,347 \cdot 10^{-2} E_T + 4,311 \quad (r = 0,98099) \quad (10)$$

Die relativ schlechte Korrelation für die a^O-Werte wird dadurch hervorgerufen, daß nur vier Meßwerte zur Verfügung standen.

Durch den unsymmetrisch gebauten Basisring gibt es zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Aminyloxidgruppierung (A) und (B).



(A) (B)

Es scheint einsichtig, daß diese unterschiedliche räumliche Anordnung sich auf den Stickstoff stärker als auf den Sauerstoff der Aminyloxidgruppe auswirkt und deshalb keine Korrelation zwischen a^N und E_T-Werten beobachtet werden kann.

IV.5.2.3 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O im 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid

Untersucht man die Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten des 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid 8 und den E_T-Werten, so läßt sich wieder eine eindeutige Verknüpfung sowohl für a^N als auch für a^O feststellen.

Lösungsmittel	E_T-Wert kcal/mol	a^N/G	a^O/G
Cyclohexan	31,2	21,00	20,95
Toluol	33,9	21,10	20,65
Aceton	42,2	21,25	20,40
Acetonitril	46,0	21,40	20,25
Ethanol	51,9	21,65	-----
Methanol	55,5	22,0	-----

Tab. 8a Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid 8 von den E_T-Werten

Als Geradengleichungen lassen sich errechnen:

$$a^N = 3{,}55 \quad 10^{-2} E_T + 19{,}8475 \quad (r = 0{,}9667) \quad (11)$$

$$a^O = -4{,}28 \quad 10^{-2} E_T + 22{,}2032 \quad (r = 0{,}9685) \quad (12)$$

Da nur wenige Meßpunkte zur Verfügung standen, konnte keine bessere Korrelation erreicht werden.

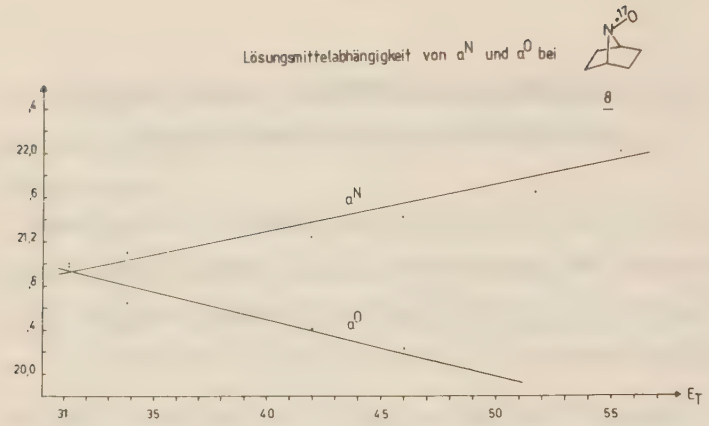


Abb. 9 Graphische Darstellung von a^N und a^O gegen die E_T-Werte beim 7-Aza-bicyclo[2.2.1]heptyl-7-oxid 8

Aus den Gleichungen (11) und (12) lassen sich die Q-Parameter für dieses Aminyloxid ableiten, die sich deutlich von denen für den neungliedrigen Bicyclus unterscheiden:

$$Q^N_{NN} = 38,26 \text{ G}$$

$$Q^O_{OO} = 46,13 \text{ G}$$

In diesem Fall wird also im Vergleich zum Aminyloxid 6 der Q^N_{NN}-Wert stärker verändert als der Q^O_{OO}-Wert. Setzt man diese Parameter in die Gleichungen (3) und (4) ein, so ergeben sich als Spindichten:

$$\rho^N = 0,551$$

$$\rho^O = 0,440$$

Ebenso wie im 9-Aza-bicyclo [3.3.1] nonyl-9-oxid 6 befindet sich im 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-7-oxid mehr als die Hälfte der Spindichte am Stickstoff.

Eine Kopplung der Brückenwasserstoffatome wird nicht beobachtet.

IV.5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

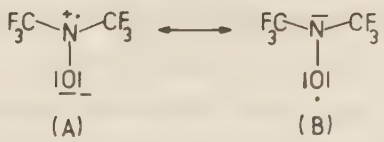
Wie gezeigt wurde, können die früher ermittelten Q--Parameter[5] auf bicyclische Aminyloxide nicht angewendet werden. Wenn man mit gebotener Vorsicht die für die Aminyloxide 6 und 8 aus der Abhängigkeit von a^N und a^O von den E_T-Werten abgeleiteten speziellen Q-Parameter benutzt, so ergibt sich, daß innerhalb der Aminyloxidgruppe eine gewisse Umverteilung der Spindichte stattgefunden hat.($\rho^N \sim 0{,}55$; $\rho^O \sim 0{,}45$). Die überdurchschnittlich große Stickstoffkopplungskonstante wäre dann nur teilweise auf eine Veränderung des Q^N_{NN}-Parameters und zum anderen Teil auf eine Erhöhung der Spindichte am Stickstoffatom zurückzuführen.

Trotzdem zeigt die Nichtanwendbarkeit der sonst üblichen Q-Parameter (Q^N_{NN} = 33,1 G; Q^O_{OO} = 35,3 G) im Falle der bicyclischen Aminyloxide, daß diese sich

in ihrer Geometrie grundsätzlich von den normalen Dialkyl-aminyloxiden und allen anderen Aminyloxiden, auf die diese Parameter bisher angewendet worden sind, unterscheiden. Das stützt die Auffassung, daß die bicyclischen Radikale 6 - 8 eine pyramidale Anordnung der Aminyloxidgruppe aufweisen. Dem gegenüber sollte die Geometrie in den anderen Aminyloxid-Typen, bei denen die Parameter anwendbar sind, so daß sich eine Gesamtspindichte von etwa eins ergibt, angenähert gleich sein. Bei der Verschiedenheit der Aminyloxid--Typen, für die dieses gefunden wurde[5] (siehe z.B. auch Kap. IV.3) kann das nur bedeuten, daß in diesen Radikalen die Aminyloxidgruppe planar oder wenigstens angenähert planar gebaut ist.

IV.6 Darstellung des tert.-Butyl-trifluormethyl-aminyloxid

Für die relativ kleine Stickstoffkopplungskonstante in den trifluormethylsubstituierten Aminyloxiden gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten. Zum einen ist es möglich, daß die geringe Kopplungskonstante für den Stickstoff durch einen starken induktiven Einfluß der Trifluormethyl-Substituenten verursacht wird, der die Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformel (B) verschiebt. Daraus müßte eine große Spindichte am Sauerstoffatom folgen. Andererseits diskutiert Sheppard[89] eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Fluoratome, hervorgerufen durch eine p-π-Wechselwirkung. Daraus müßte sich eine wesentliche Spindichte in den Fluoratomen ergeben.



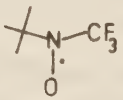
(A) (B)

Die Ansichten über die tatsächlichen Verhältnisse sind kontrovers. Bolton[88] ermittelte eine Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten im Bis-trifluormethyl-aminyloxid 9. Bei tieferen Temperaturen

nahm die Fluorkopplung zu, während die Stickstoffkopplung kleiner wurde. Bolton nahm an, daß diese Beobachtung im Einklang mit einem Spintransfer in die Fluoratome steht. Für ähnliche Systeme wurde eine direkte 1 - 3-Wechselwirkung zwischen den Fluoratomen und einem π-Elektronen-System vermutet[89], aber selbst eine theoretische Analyse der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von Bis-trifluormethyl-aminyloxid 9 läßt keine eindeutige Aussage über die Spindichteverteilung zu[90].

Die Schlußfolgerungen von Bolton[88] sind mittlerweile zweifelhaft geworden. Eine neuere Untersuchung von Griller[91] an Di-tert.-butyl-aminyloxid 2 zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Stickstoffkopplungskonstanten in diesem Falle zum überwiegenden Teil durch eine Veränderung des Lösungsmittelvolumens bedingt ist und daher keinen direkten Einfluß der Temperatur auf das Radikal-Molekül darstellt. Die Bestimmung der Spindichte im Sauerstoffatom sollte eine Aussage darüber gestatten, welche der Alternativen den Sachverhalt im Bis-trifluormethyl-aminyloxid genauer beschreibt.

Die zur Darstellung des Bis-trifluormethyl-aminyl-oxid 9 beschriebene Synthese[11] konnte zur Isotopenmarkierung nicht angewendet werden. Stattdessen gelang es, das tert.-Butyl-trifluormethyl-aminyloxid 50 nach einer modifizierten Methode von Klabunde[92] darzustellen.



50

In eine mit markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 versetzte Toluollösung wird bei 0° C Trifluor-methyljodid-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Befreit man die Reaktionslösung vorsichtig vom Luftsauerstoff und bestrahlt dann in der Meßzelle, so bildet sich das gesuchte Aminyloxid neben Di-tert.-butyl-aminyloxid 2.

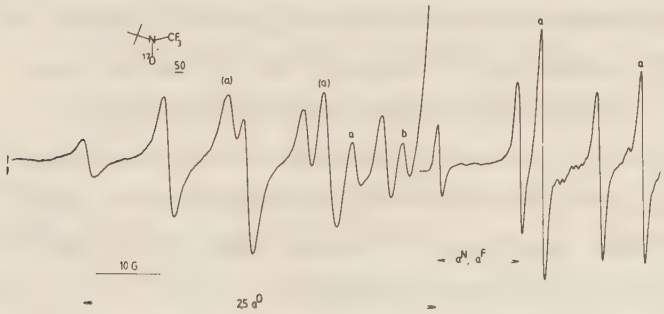


Abb. 10 ESR-Spektrum von tert.-Butyl-trifluormethyl--aminyloxid 50 in Toluol (a = Di-tert.-butyl-aminyloxid 2; b = Linie eines unbekannten Radikals; Hochfeldseite ist nicht abgebildet)

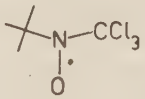
Aus dem Spektrum sind folgende Kopplungskonstanten zu entnehmen:

$$a^N = 12{,}25 \text{ G}$$

$$a^O = 21{,}25 \text{ G}$$

$$a^F = 12{,}25 \text{ G} \quad (3\ F)$$

Als weiteres Aminyloxid mit einer perhalogenierten Methylgruppe neben der Aminyloxidfunktion wurde das tert.-Butyl-trichlormethyl-aminyloxid 51 hergestellt[93-96].



51

Für die ^{17}O-Markierung eignete sich nach den Vorversuchen am besten die Umsetzung einer Lösung von markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in Toluol mit Trichlor-brommethan in Gegenwart von Di-benzoyl-peroxid[93]. Sofort nach dem Durchmischen bildete sich ausschließlich das tert.-Butyl-trichlormethyl-aminyloxid 51. Eine Weiterreaktion zu Folgeradikalen, wie von de Boer beschrieben[93], konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Es ließen sich folgende Kopplungskonstanten ermitteln:

$$a^N = 12{,}75 \text{ G}$$

$$a^O = 20{,}20 \text{ G} \quad (\pm\ 0{,}2 \text{ G})$$

$$a^{Cl} = 2{,}40 \text{ G} \quad (3\ Cl)$$

IV.6.1 Diskussion der Spindichteverteilung im tert.-Butyl-trifluormethyl- und im tert.-Butyl-trichlormethyl-aminyloxid

Berechnet man aus den Kopplungskonstanten des tert.-Butyl-trifluormethyl- bzw. des tert.-Butyl-trichlormethyl-aminyloxid 50 bzw. 51 mit den bekannten Q-Parametern die Spindichten, so erhält man folgende Ergebnisse:

Aminyloxid	a^N/G	ρ^N	a^O/G	ρ^O	$\Sigma\rho$
50	12,25	0,370	21,25	0,612	0,982
51	12,75	0,385	~20,2	~0,572	~0,957
3	15,57	0,470	19,35	0,548	1,018

Tab. 9 Kopplungskonstanten und Spindichteverteilung in den Aminyloxiden 50 und 51 (N-tert.-Butyl-N-methyl-aminyloxid 3 zum Vergleich)

Vergleicht man die Spindichteverteilung in dem tert.-Butyl-trifluor-methyl-aminyloxid 50 mit der im N-tert.-Butyl-N-methyl-aminyloxid 3, so zeigt sich, daß die Zunahme der Spindichte am Stickstoff (von 0,370 bei 50 auf 0,470 bei 3) nur geringfügig größer ist, als die Abnahme am Sauerstoffatom (von 0,612 bei 50 auf 0,548 bei 3). Es kann deshalb angenommen

werden, daß die kleine Kopplungskonstante a^N im trifluormethylsubstituierten Aminyloxid 50 in erster Linie auf eine stärkere Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformel (B) (hervorgerufen durch den induktiven Effekt der CF_3-Gruppen) und weniger auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Trifluormethylgruppe zurückzuführen ist.

(A) (B)

Die Gesamtspindichte von 0.982 für die Aminyloxidfunktion zeigt, daß die Delokalisierung in die CF_3--Gruppe, die durch die Fluor-Kopplung von a^F = 12,25 G angezeigt ist, tatsächlich relativ gering sein muß.

Betrachtet man die Spindichteverteilung im tert.-Butyl--trichlormethyl-aminyloxid 51, so zeigt sich, daß ρ^N gegenüber dem entsprechenden Trifluormethyl-aminyloxid 50 geringfügig ansteigt (50: ρ^N = 0,370; 51: ρ^N = 0,385), was wohl auf einen geringeren induktiven Einfluß der Trichlormethyl-Gruppe zurückzuführen ist. Da der a^O-Wert nicht genau zu bestimmen war, ist auch der ρ^O-Wert mit einem Fehler behaftet. Es kann darum nur eine ungefähre Gesamtspindichte ermittelt werden ($\sum \rho \sim$ 0,957). Die für die Aminyloxidgruppe abge-

schätzte Spindichte läßt aber doch den Schluß zu, daß eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Trichlormethylgruppe nicht signifikant größer sein sollte als in die Trifluormethylgruppe.

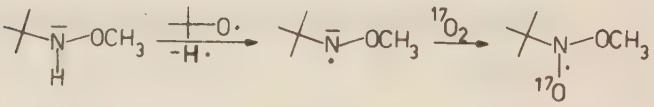
IV.7 Aminyloxide mit einem Heteroatom in Nachbarschaft zur Nitroxidgruppierung

IV.7.1 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid

Die sehr große Stickstoffkopplung im N-tert.-Butyl--N-methoxy-aminyloxid 10 ($a^N \sim$ 29 G) läßt entweder auf eine Abweichung des Radikals von der Planarität oder auf eine sehr hohe negative Spindichte am Methoxy--Sauerstoff schließen.

Zur Darstellung des unmarkierten Aminyloxids sind einige Methoden bekannt[97,98]. Allerdings eignen sie sich nur schlecht, um ^{17}O-Sauerstoff in die Verbindung einzuführen. Deshalb wurde eine Synthesemöglichkeit gesucht, die eine Vorstufe liefert, aus der sich ein Aminylradikal erzeugen läßt. Dieses kann dann mit Sauerstoff zum Aminyloxid umgesetzt werden.

Messinger und Kreutzkamp[99] beschrieben eine Methode zur Darstellung des N-tert.-Butyl-O-methyl-hydroxylamins 52. Dieses ließ sich durch H-Abstraktion in das Aminylradikal überführen. Die Sauerstoffaufnahme geschieht nur bei großem Ueberschuß und sehr langsam. Deshalb kann auch zunächst das Aminylradikal vermessen werden. Neben dem gesuchten Aminyloxid bildet sich auch Di-tert.-butyl-aminyloxid 2.



52 53 10

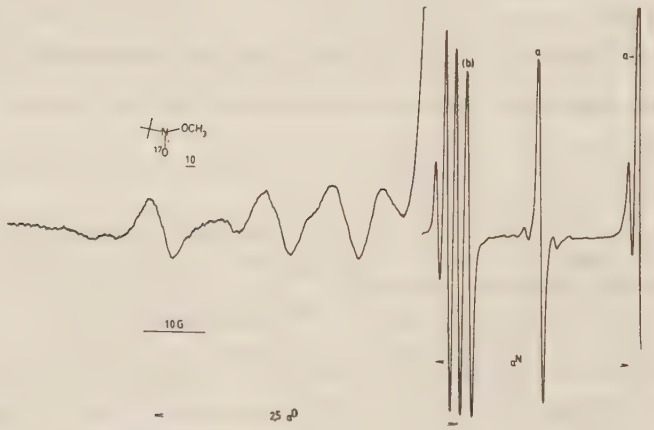


Abb. 11 ESR-Spektrum von N-tert.-Butyl-N-methoxy--aminyloxid 10 in n-Hexan, -60° C (a = Di--tert.-butyl-aminyloxid 2; b = 2-Methyl-2--nitro-propan-anionradikal 63; Hochfeldseite des ^{14}N-Spektrums ist nicht abgebildet)

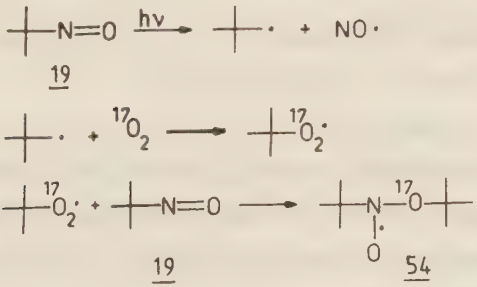
Dem ESR-Spektrum sind folgende Kopplungskonstanten zu entnehmen:

$$a^N = 29{,}85\ G$$

$$a^O = 18{,}35\ G$$

$$a^H = 1{,}56\ G \quad (3\ H)$$

J. Pfab[100] gelang es, durch Bestrahlung von 2-Methyl--2-nitroso-propan 19 ($\lambda > 540$ nm) in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas das N-tert.-Butyl-N-tert.-butoxy-aminyloxid 54 in Nachbarschaft zur Radikalgruppierung mit ^{17}O--Sauerstoff zu markieren[101].



Er bestimmte die Sauerstoffkopplung zu $a^O = 1{,}53$ G.

IV.7.1.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N--tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid

Berechnet man mit den bekannten Q-Parametern und den Beziehungen (3) und (4) die formalen Spindichten im N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid **10**, so erhält man Werte, deren Summe sehr stark von der theoretischen ($\sum \rho = 1$) abweicht.

$a^N = 29{,}85$ G	$\rho^N = 0{,}902$
$a^O = 18{,}35$ G	$\rho^O = 0{,}520$
	$\sum \rho = 1{,}422$

Diese große Gesamtspindichte könnte theoretisch auf folgende Weise zustande kommen:
Wenn das Radikal planar sein sollte, müßte am Methoxy-Sauerstoff eine sehr große negative Spindichte vorliegen (ca. -0,4). Die andere Möglichkeit wäre ein erhebliches Abweichen von der Planarität.

Um abzuschätzen, wie groß die Spindichte im Methoxy--Sauerstoff ist, wurde versucht, aus der Protonenkopplung der Methoxygruppe von **10** eine Korrelation mit $\rho^O_{OCH_3}$ herzustellen.

$$a^H = Q^O_{OCH_3} \cdot \rho^O_{OCH_3} \qquad (13)$$

Für die Beziehung (13) haben verschiedene Autoren[102-105] den Wert für $Q^O_{OCH_3}$ zu ca. 38 G (± 2 G) ermittelt. Setzt man für a^H = 1,5 G ein, so folgt aus Gleichung (13) für

$$\rho^O_{OCH_3} = 0{,}0395.$$

Selbst wenn man keine definitive Aussage über das Vorzeichen für die Spindichte im Methoxy-Sauerstoff machen kann, so ist doch der absolute Wert für einen planaren Bau des Radikals um den Faktor zehn zu klein. Als ein weiteres Indiz für eine kleine Spindichte im Substituenten ist die geringe Sauerstoffkopplung (a^O = 1,53 G[100]) anzusehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die außergewöhnliche Kopplungskonstante a^N im N-tert.-Butyl-N--methoxy-aminyloxid **10** nahezu ausschließlich auf ein Abweichen von der Planarität zurückzuführen ist.

IV.7.2 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-piperidinyl--aminyloxid

In dem N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 scheint nach Größe der Stickstoffkopplung (a_1^N = 18,2 G) die Aminyloxidgruppe nur wenig von der Planarität abzuweichen. Auffallend klein ist die Kopplungskonstante für das zweite Stickstoffatom (a_2^N = 0,88 G), was auf eine sehr geringe Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das Heteroatom hindeutet.

Die Erzeugung des N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 ist verschiedentlich beschrieben worden[106-109]. Allerdings konnte keine der Methoden zur Einführung des Isotopensauerstoffes benutzt werden.

Versetzt man dagegen wenige Milligramm partiell markiertes tert.-Butyl-hydroxylamin 18 in Form des Hydrochlorids im ESR-Rohr mit Piperidin und fügt Bleidioxid als Oxidationsmittel hinzu, so bildet sich überraschenderweise erst nach weiterer Zugabe von Piperidin das gesuchte Aminyloxid, neben Di-tert.-butyl-aminyloxid 2.

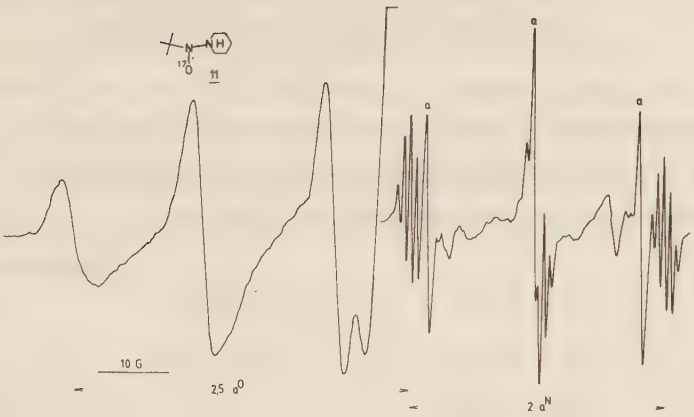


Abb. 12 ESR-Spektrum des N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 in Piperidin
(a = Di-tert.-butyl-aminyloxid 2)

Es wurden nachfolgende Kopplungskonstanten bestimmt:

$$a_1^N = 18{,}20 \text{ G}$$

$$a_2^N = 0{,}88 \text{ G}$$

$$a^O = 19{,}20 \text{ G}$$

$$a^H = 0{,}88 \text{ G} \quad (2 \text{ H})$$

Zum Auftreten von den zwei Protonenkopplungen siehe Lit. 106).

IV.7.2.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid

Vorausgesetzt, die bekannten Q-Parameter sind auf das N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 anwendbar, erhält man folgende Spindichten:

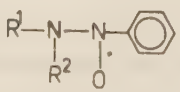
$a_1^N = 18{,}20$ G $\qquad \rho^N = 0{,}550$

$a^O = 19{,}20$ G $\qquad \rho^O = 0{,}544$

$a_2^N = 0{,}88$ G

Die Summe der Spindichten in der Aminyloxidgruppe würde also 1,094 betragen, so daß sich eine merkliche negative Spindichte am zweiten Stickstoffatom ergeben würde. Die geringe Kopplungskonstante von $a_2^N = 0{,}88$ G spricht aber eindeutig gegen diese Möglichkeit. Zum gleichen Ergebnis führen auch theoretische Spindichteberechnungen.

I. Lotz[57] berechnete nach dem Verfahren von McLachlan[56] die Spindichteverteilung in einem N^1-Phenyl-N^2, N^2-dialkyl-hydrazyl-1-oxid 55 (R^1,R^2 = Alkyl).



55

Dabei ergab sich für den zweiten Stickstoff eine überraschend kleine und positive Spindichte. Ein Vergleich dieser Spindichten mit dem aus den Daten für das Aminyloxid 55 ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$) abgeleiteten experimentellen Spindichten zeigt eine gute Uebereinstimmung und bestätigt die benutzten Parameter.

55 $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$	ρ_1^N	ρ^O	ρ_2^N	$\rho_{o,p}$ [b)]	ρ_m [b)]
exp.	0,368	-----	0,018[a)]	0,109	-0,036
ber.$_1$	0,331	0,348	0,044	0,111(o) 0,154(p)	-0,042
ber.$_2$	0,309	0,369	0,035	0,109(o) 0,157(p)	-0,036

a) mit: $a^N = 33{,}1 \cdot \rho^N$ (3)

b) mit: $a^H = -27 \cdot \rho^{C}$ [59,60] (14)

ber.$_1$: $h_O = 1{,}3$; $h_{N_1} = 1{,}5$; $h_{N_2} = 1{,}5$; $k_{NO} = 1{,}6$; $k_{NN} = 1{,}0$; $k_{CN} = 1{,}0$

ber.$_2$: $h_O = 1{,}2$

(die anderen Parameter wurden nicht geändert)

Tab. 10 Spindichteberechnung des N^1-Phenyl-N^2-methyl-N^2-phenyl-hydrazyl-1-oxid 55

Wendet man nun diese Parameter auf die Berechnung der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl--aminyloxid 11 an, so erhält man folgende Werte:

	ρ_1^N	ρ_2^N	ρ^O
ber.$_1$	0,557	0,014	0,429
ber.$_2$	0,536	0,006	0,458

ber.$_1$ und ber.$_2$ siehe Tabelle 10, nur h_{N_1} wurde auf 1,4 gesenkt.

Tab. 11 Spindichteberechnungen für das N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11

Die Rechnungen zeigen also auch, daß sich für das Stickstoffatom N^2 auf keinen Fall eine negative Spindichte in der Größenordnung von $\rho^N \sim -0{,}09$ ergeben kann. Damit scheidet die oben diskutierte Möglichkeit einer planaren Struktur für das Radikal 11 aus, und es muß eine pyramidale Struktur der Aminyloxidgruppe angenommen werden. Allerdings dürfte die Abweichung von der Planarität hier nicht so stark sein wie beim N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid 10.

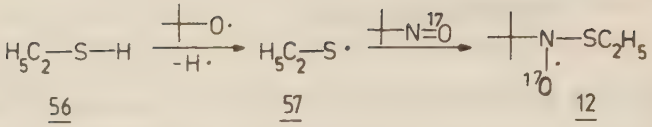
IV.7.3 Darstellung des N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid

Für das N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 12 findet man ähnliche Stickstoffkopplungskonstanten wie im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 (11: a^N = 18,2 G; 12: a^N = 18,0 G).

Thioaminyloxide lassen sich nicht durch Wasserstoffabstraktion aus Sulfenamiden in Gegenwart von Sauerstoffgas darstellen, man registriert nur die entsprechenden Aminylradikale[109].

Williams[110] erhielt das N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 12 durch γ-Bestrahlung von Thiolen in Gegenwart von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 bei tiefen Temperaturen, während Leaver et al.[111] die gleichen Aminyloxide durch Photolyse von Disulfiden in Gegenwart der Nitrosoverbindung nachweisen konnte.

Ueberraschenderweise kann man das N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 12 auch erzeugen, wenn man eine Lösung aus Ethylthiol 56, 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 und Di-tert.-butyl-peroxid in Toluol bei tiefen Temperaturen mit UV-Licht bestrahlt (-100° C).



56 57 12

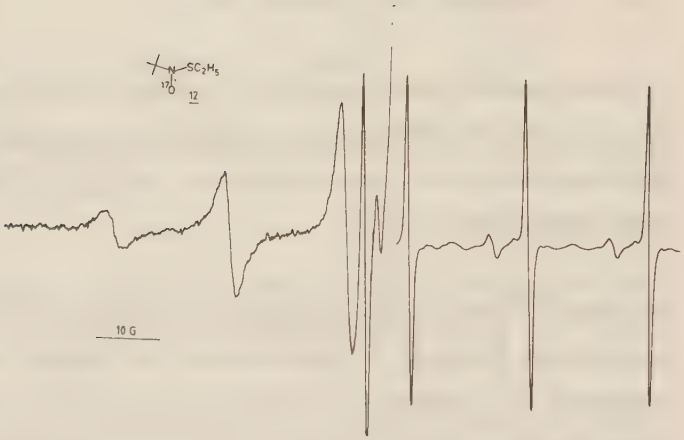


Abb. 13 ESR-Spektrum des N-(Ethylthio)-tert.-butyl--aminyloxid 12 in Toluol; -40° C

Man erhält folgende Kopplungskonstanten:

$$a^N = 18{,}00\ G$$

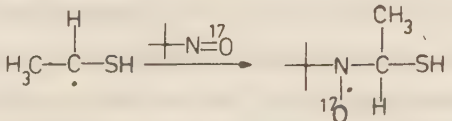
$$a^O = 17{,}95\ G$$

Taut man die Lösung unter ständiger UV-Bestrahlung langsam auf, so verschwindet das N-(Ethylthio)-tert.--butyl-aminyloxid 12 und ein neues Radikal wird registriert, das die nachfolgenden Kopplungskonstanten zeigt:

a^N = 13,90 G
a^O = 20,30 G
a^H = 3,75 G (1 H)
a^H = 0,25 G (Anzahl der Protonen unbestimmt)

Als g-Faktor wurde 2,0063 gemessen.

Auf Grund der Kopplungskonstanten und des g-Faktors kann man schließen, dass es sich dabei um ein Dialkyl-aminyloxid handelt, welches durch Abfangen eines Alkylradikals mittels 2-Methyl-2-nitroso-propan gebildet wird.



58 59

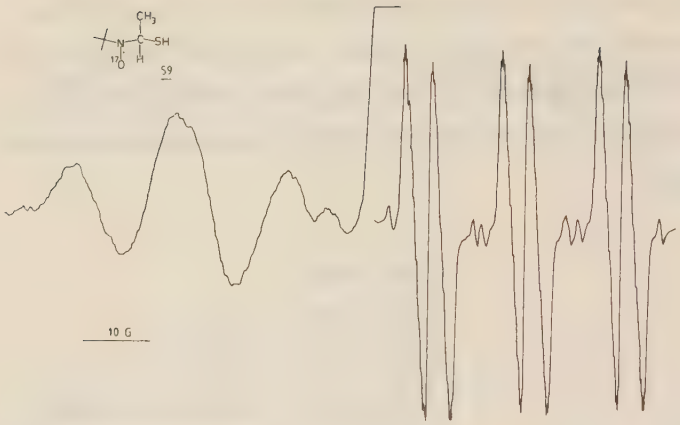


Abb. 14 ESR-Spektrum des Di-alkyl-aminyloxids 59 in Toluol; -20° C

IV.7.3.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid

Werden mit den Gleichungen (3) und (4) die Kopplungskonstanten des N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 12 in die formalen Spindichten umgerechnet, so erhält man eine Gesamtspindichte für die Aminyloxid-Gruppe, deren Summe 1,053 beträgt.

a^N = 18,00 G $\quad \rho^N$ = 0,544

a^O = 17,95 G $\quad \rho^O$ = 0,509

Im Vergleich zu den formalen Gesamtspindichten für die Aminyloxidgruppe im N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid 10 bzw. im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11 (10: $\sum \rho = 1{,}442$; 11: $\sum \rho = 1{,}094$) ist die Abweichung vom theoretischen Wert eins mit $\sum \rho = 1{,}053$ im N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyloxid 12 wesentlich geringer. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß auch dieses Radikal von der planaren Struktur abweicht, wenn auch in geringerem Maße als die Aminyloxide 10 und 11.

Eine planare Anordnung des Aminyloxids 12 kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden, da man keine Anhaltspunkte über die Art der Spindichte am Schwefelatom hat. Für eine geringe Pyramidalisierung sprechen aber wiederum die ähnlichen Kopplungskonstanten wie im N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11.

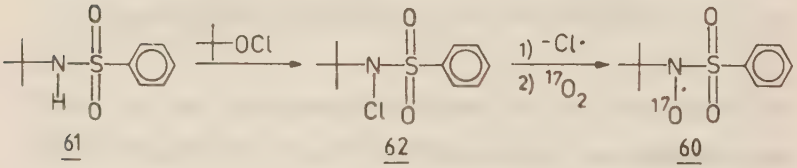
Berechnet man aus den Kopplungskonstanten des bei der Bestrahlung von Ethanthiol und 2-Methyl-2-nitroso-propan entstandenen Di-alkyl-aminyloxid 59 mit den bekannten Q-Parametern und den Beziehungen (3) und (4) die Spindichten, so erhält man eine Summe von 0,995.

$$\rho^N = 0{,}420$$
$$\rho^O = 0{,}575$$

IV.7.4 Darstellung des N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid

Das unmarkierte N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid 60 ist schon von verschiedenen Autoren hergestellt und untersucht worden[107,112-115].

Um den Isotopensauerstoff einzuführen, eignete sich folgende Methode am besten:
N-tert.-Butyl-sulfonamid[116] 61 läßt sich leicht in die entsprechende N-Chlorverbindug 62 überführen[116]. Kurzzeitige Photolyse bei 0° C in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas ergibt sofort das N-tert.-Butyl-sulfonamidyl--oxid 60.



61 62 60

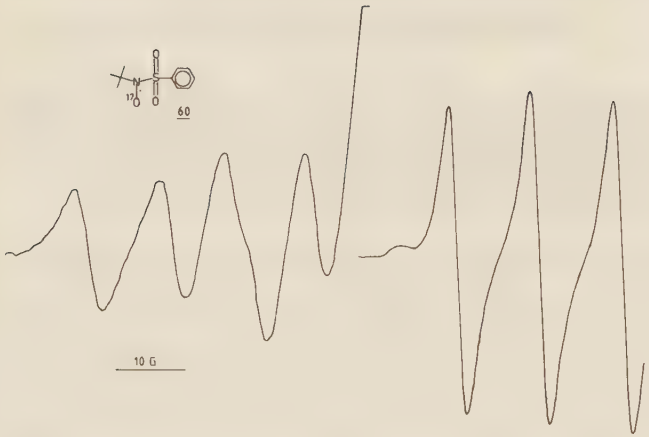


Abb. 15 ESR-Spektrum des N-tert.-Butyl-sulfonamidyl--oxid in n-Hexan; 0^{o} C

Dem Spektrum konnten folgende Kopplungskonstanten entnommen werden:

$$a^{N} = 11,90 \text{ G}$$
$$a^{O} = 21,20 \text{ G}$$

IV.7.4.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid

Bei Anwendung der Q^N_{NN}- und Q^O_{OO}-Parameter für planar gebaute Aminyloxide errechnen sich die Spindichten im N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid 60 wie folgt:

$a^N = 11,90$ G $\quad \rho^N = 0,360$

$a^O = 21,20$ G $\quad \rho^O = 0,600$

$\sum\rho = 0,960$

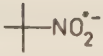
Die Summe der Spindichten für die N-O-Gruppierung von 0,960 deutet darauf hin, daß in der Sulfonylgruppe eine, wenn auch geringe, definierte Spindichte vorliegt.

Während man für das N-(Ethylthio)-tert.-butyl-aminyl-oxid 12 eine Pyramidalisierung annimmt, was zu einer Gesamtspindichte größer als eins führt, wenn mit den üblichen Q-Parametern gerechnet wird, ist die zu geringe Gesamtspindichte für die Aminyloxidgruppe im Radikal 60 gut durch eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Substituenten erklärbar, vorausgesetzt, das Aminyloxid ist planar.

Norman[117] dagegen behauptet, daß in sulfonylsubstituierten Radikalen kein Spin in der Sulfonylgruppe vorhanden ist.

IV.7.5 Darstellung des 2-Methyl-2-nitro-propan- und des 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikals

Das 2-Methyl-2-nitro-propan-anionradikal 63 kann als ein Alkyl-aminyloxid mit einem O^--Substituenten aufgefaßt werden. Dies zeigt auch ein Vergleich mit der Stickstoffkopplungskonstanten des N-tert.-Butyl-N--methoxy-aminyloxid 10 (10: a^N = 29,85 G; 63: a^N = 28,0 G).



63

Die Frage war, wie ändert sich die Sauerstoffkopplung, da im Falle des Nitroanionradikals 63 die beiden Sauerstoffatome gleichwertig sind.

W. Dersch[118] stellte das 2-Methyl-2-nitro-propan--anionradikal 63 durch Umsetzen von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von Sauerstoff dar[119]. An Stelle von Luftsauerstoff wurde $^{17}O_2$-Gas verwendet und man erhält das gesuchte Anionradikal mit folgenden Kopplungskonstanten:

$$a^N = 28,0\ G$$
$$a^O = 5,1\ G$$

Setzt man dagegen isotopenmarkiertes 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 unter Sauerstoffausschluß mit Kalium--tert.-butylat um, so erhält man das ^{17}O-markierte 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikal 64[120].

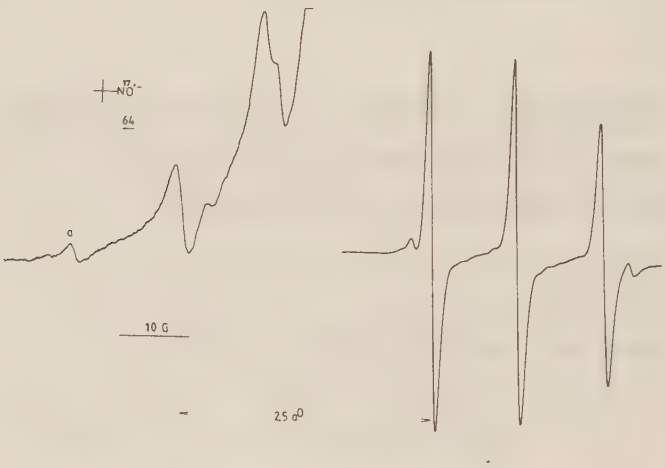


Abb. 16 ESR-Spektrum des 2-Methyl-2-nitroso-propan--anionradikals 64 in Toluol (a = ^{17}O-Satellit vom Di-tert.-butyl-aminyloxid 2)

Als Kopplungskonstanten sind dem Spektrum zu entnehmen:

$$a^N = 12,10 \text{ G}$$

$$a^O = 14,20 \text{ G}$$

IV.7.5.1 Diskussion der Spindichteverteilung im 2-Methyl-2-nitro-propan- und im 2-Methyl--2-nitroso-propan-anionradikal

Das 2-Methyl-2-nitro-propan-anionradikal 63 zeigt als Strukturanaloges zum N-tert.-Butyl-N-methoxy--aminyloxid 10 ähnlich große a^N-Werte, während die Sauerstoffkopplung wesentlich kleiner ist (10: a^O = 18,35 G; 63: a^O = 5,1 G (2 O)). Es liegt die Vermutung nahe, daß auch im Nitroanionradikal eine pyramidale Struktur vorliegt, denn die Spindichte, formal mit den Gleichungen (3) und (4) berechnet, ergibt einen Wert größer als eins ($\sum \rho = 1,136$).

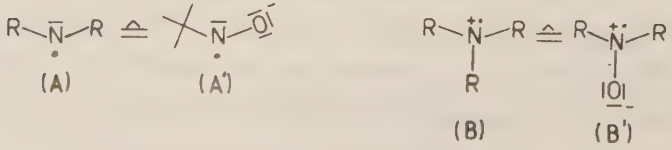
Versucht man auf das 2-Methyl-2-nitro-propan-anionradikal 63 die Beziehung von Rieger und Fraenkel[121] für aromatische Nitroanionradikale (Gleichung 15) anzuwenden, so erhält man mit $\rho^N = 0,48$ einen Wert von $a^N = 28,9$ G, der mit dem experimentellen Wert ($a^N = 28,0$ G) gut übereinstimmt.

$$a^N_{(\text{nitro})} = 99,0 \cdot \rho^N - 71,6 \cdot \rho^O \quad (15)$$

Für die Sauerstoffatome blieben dann jeweils $\rho^O = 0{,}26$ übrig. Dieser Wert scheint nicht abwegig zu sein, da für die Sauerstoffatome im Nitrobenzolanionradikal die Spindichte zu ca. 0,20 abgeschätzt wurde[121].

Betrachtet man die Kopplungen im 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikal 64, so fällt auf, daß die Sauerstoffkopplung gegenüber Di-alkylaminyloxiden stärker abnimmt als die Stickstoffkopplung.

Für neutrale Aminylradikale (A) wurden für den Stickstoff der Q-Parameter zu $Q^N_{NN} = 15$ G abgeleitet[122]. Da das Nitrosoanionradikal den Di-alkyl-aminylen insofern ähnelt, als es ebenfalls über zwei Substituenten und über ein freies Elektronenpaar verfügt, ist anzunehmen, daß für die Ermittlung von ρ^N von 64 ein Q^N_{NN}-Parameter zu verwenden wäre, der eher dem der Aminyle ($Q^N_{NN} = 15$ G) als dem der dreifach koordinierten Aminyloxide ($Q^N_{NN} = 33{,}1$ G) ähnelt. Das würde bedeuten, daß die Kopplungskonstante $a^N = 12{,}10$ G von 64 letztlich einem ρ^N-Wert entspricht, der deutlich größer ist als 0,5, während ρ^O - entsprechend seinem im Vergleich zu den Di-alkylaminyloxiden kleinen a^O-Wert (14,20 G) - deutlich kleiner als 0,5 sein dürfte.



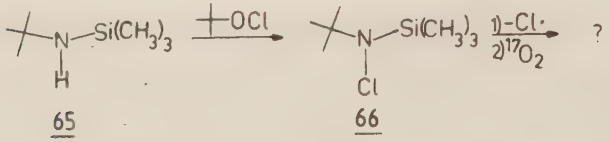
IV.7.6 Versuche zur Darstellung des Bis-(trimethylsilyl)-aminyloxid und des N-tert.-Butyl-N--trimethylsilyl-aminyloxid

Das von West[13)] beschriebene Verfahren zur Darstellung des Bis-(trimethylsilyl)-aminyloxid 13 läßt sich zur ^{17}O-Markierung nicht verwenden, da es noch keine rationelle Methode zur Darstellung von partiell markiertem Hydroxylamin gibt. Ebenso konnte aus dem Disilylamin bzw. aus den davon abgeleiteten Derivaten kein Aminyloxid erhalten werden.

Deshalb wurde versucht das noch unbekannte N-tert.--Butyl-N-trimethylsilyl-aminyloxid zu erzeugen.

Aus Vorversuchen zeigte sich, daß ein Abfangen von Silylradikalen mit 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 zu einer Anzahl verschiedener, zum Teil nicht identifizierbarer Radikale führte. Ebenfalls negativ verliefen die Versuche, aus tert.-Butyl-hydroxylamin 18 mit verschiedenen Silylierungsreagenzien disubstituierte Hydroxylamine herzustellen. Bei der Aufarbeitung konnte stets nur Hexamethyldisilyl in hohen Ausbeuten isoliert werden. Das N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-aminyloxid 71 wurde deshalb auf anderem Wege synthetisiert.

Aus N-tert.-Butyl-N-trimethylsilylamin 65[123,124] ließ sich die N-Chlorverbindung 66[125] herstellen. Eine Lösung davon in n-Hexan wurde in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas bei -70° C belichtet.



65 66

Es konnte ein Radikal registriert werden, daß folgende Kopplungskonstanten aufwies:

$$a^N = 29{,}20 \text{ G}$$

$$a^O = 6{,}60 \text{ G}$$

Als g-Faktor wurde 2,0054 gemessen.

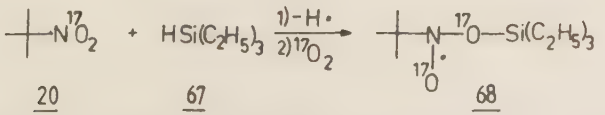
Die überraschend große Stickstoffkopplung läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich bei dem registrierten Aminyloxid um das gesuchte handelt. Auch die Größe des g-Faktors deutet darauf hin, daß sich ein anderes Radikal gebildet hat.

Aminyloxid	g-Faktor
$R_3Si\text{-}N(O)\text{-}SiR_3$	2,0092[13]
$R_3C\text{-}N(O)\text{-}CR_3$	2,0063[101]
$R_3C\text{-}N(O)\text{-}OCR_3$	2,0057[101]

Tab. 12 g-Faktoren verschieden substituierter Aminyloxide

Ein Aminyloxid mit einem Siliciumatom direkt neben der Aminyloxidgruppe sollte nach Tabelle 12 einen g-Faktor haben, der größer als 2,007 ist. Es scheint hier ein Radikal mit dem Strukturelement R-N(O)-OR vorzuliegen. Allerdings schien dem die kleine Sauerstoffkopplung (vergl. tert.-Butyl-methoxy-aminyloxid 10: a^O = 18,35 G) zu widersprechen. Darüberhinaus sollten bei dieser Darstellungsmethode zwei verschiedene Sauerstoffkopplungen sichtbar werden.

Um diese Frage zu klären, wurde das N-tert.-Butyl-N--triethylsiloxy-aminyloxid 68 auf folgendem Wege hergestellt.



20 67 68

Abfangreaktionen von Silylradikalen durch Nitroverbindungen sind bekannt[126-128].

Das ersmals auf diese Weise dargestellte N-tert.-
-Butyl-N-triethylsiloxy-aminyloxid 68 zeigte wie
erwartet zwei verschiedene Sauerstoffkopplungen.

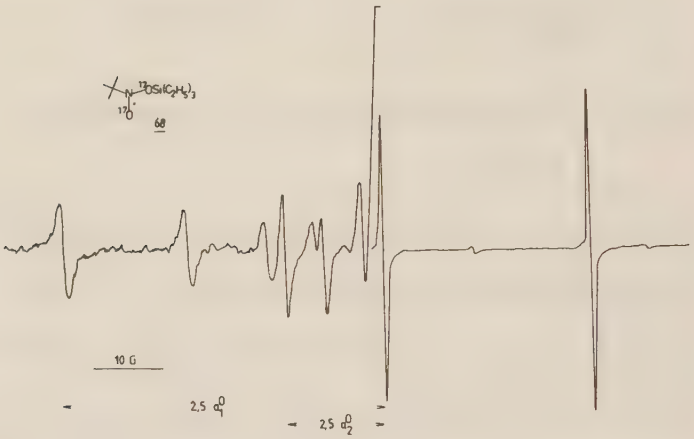


Abb. 17 ESR-Spektrum des N-tert.-Butyl-N-triethyl-
siloxy-aminyloxid 68 in n-Hexan; 0° C
(die dritte Linie des ^{14}N-Spektrums ist nicht
abgebildet)

a^N = 29,30 G

a_1^O = 18,10 G

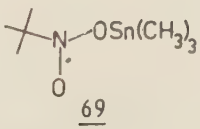
a_2^O = 5,80 G

Als g-Faktor wurde 2,0054 gemessen.

Auf Grund der Kopplungskonstanten und der g-Faktoren
kann geschlossen werden, daß die beiden Aminyloxide,
einmal aus dem N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-N-chlor-

-amin 66 und zum anderen durch eine Abfangreaktion von Silylradikalen mit 2-Methyl-2-nitro-propan 20 dargestellt, die gleiche Grundstruktur besitzen und sich nur durch die Alkylsubstituenten am Siliciumatom unterscheiden. Daß im ersteren Fall die "große" Sauerstoffkopplung nicht beobachtet werden konnte, ist darauf zurückzuführen, daß bei der angewendeten Darstellungsmethode die Lösung nicht vollständig vom überschüssigen Sauerstoff befreit werden kann. Die daraus folgende Linienverbreiterung läßt diese Signale im Grundrauschen fast verschwinden.

Ein weiters Aminyloxid, das durch Abfangen kurzlebiger Radikale mit 2-Methyl-2-nitro-propan 20 erzeugt wurde, ist das N-tert.-Butyl-N-trimethylstannoxy--aminyloxid 69.



69

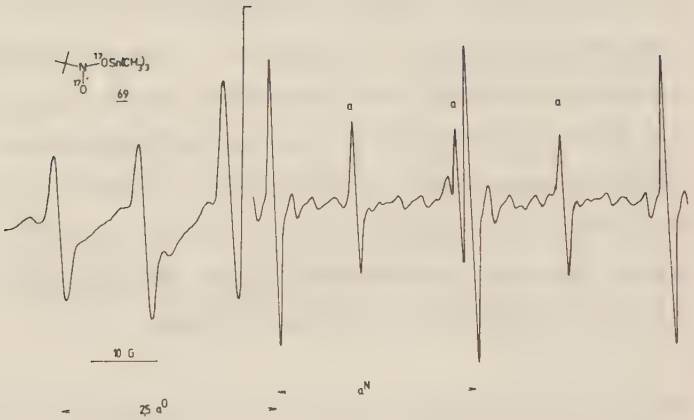


Abb. 18 ESR-Spektrum des N-tert.-Butyl-N-trimethyl-stannoxy-aminyloxid 69 in n-Hexan (a = Di--tert.-butyl-aminyloxid 2)

$$a^N = 29,20 \text{ G}$$

$$a^O = 12,85 \text{ G} \quad (2\ O?)$$

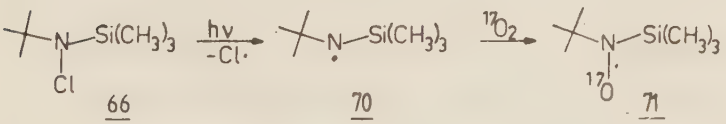
Der g-Faktor wurde zu 2,0055 bestimmt.

Ueberraschenderweise registriert man nicht zwei verschiedene Sauerstoffkopplungen wie im Silylanalogen.

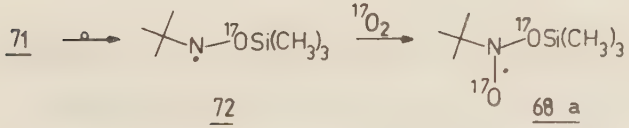
IV.7.6.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-trimethylsiloxy- und im N-tert.-Butyl-N-trimethylstannoxy-aminyl-oxid

Da bei dem Versuch, silylsubstituierte Aminyloxide darzustellen, nur Folgeradikale beobachtet werden konnten, wurden diese näher untersucht.

Bei der Photolyse des N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl--N-chlor-amin 66 in Gegenwart von Sauerstoff kann folgende Reaktionssequenz angenommen werden:



66 70 71



72 68 a

Wie aus dem Schema ersichtlich, findet zwar eine Reaktion zum gesuchten N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl--aminyloxid 71 statt, es folgt aber sofort eine Wanderung der Silylgruppe zum Sauerstoffatom. Das gebildete Aminylradikal 72 wird von weiterem Sauerstoff zum N-tert.-Butyl-N-trimethylsiloxy-aminyloxid 68a umgesetzt.

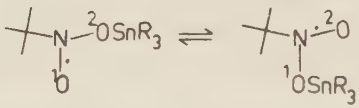
Die unabhängige Darstellung des Aminyloxid 68 aus 2-Methyl-2-nitro-propan und Triethylsilan bestätigt nochmals die Annahme, daß ein dem N-tert.-Butyl-N--methoxy-aminyloxid 10 analoges Radikal vorliegt.

Eine schnelle Wanderung der Silylgruppe zwischen den beiden Sauerstoffatomen wird im Temperaturbereich von -80° C bis +40° C nicht beobachtet, man findet stets zwei verschiedene Sauerstoffkopplungen.

Wegen der Aehnlichkeit des N-tert.-Butyl-N-methoxy--aminyloxid 10 und des N-tert.-Butyl-N-tri-ethylsiloxy-aminyloxid 68 ist anzunehmen, daß sich keine gravierenden Unterschiede bei der Spindichteverteilung ergeben. Es sollte auch im Falle des silylsubstituierten Radikals ein erhebliches Abweichen von der Planarität vorliegen.

Allerdings ist zu beobachten, daß sich die Sauerstoffkopplung im Substituenten wesentlich unterscheidet (a^O = 5,8 G in 68; a^O = 1,53 G in 10). Dieser große Unterschied ist offensichtlich durch den Ersatz der $-OCR_3$-Gruppierung durch die $-OSiR_3$-Gruppierung bedingt. Ueber seine Ursache ließen sich zum jetzigen Zeitpunkt nur Spekulationen anstellen.

Aehnliche Verhältnisse wie im N-tert.-Butyl-N-tri--ethylsiloxy-aminyloxid 68 sollten auch im N-tert.--Butyl-N-trimethylstannoxy-aminyloxid 69 vorliegen. Dafür sprechen auch die ähnliche Stickstoffkopplungskonstante und der gleiche g-Faktor. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, daß nur eine Sauerstoffkopplung gemessen wird, die zudem einen Mittelwert zwischen den beiden Sauerstoffkopplungen des Radikals 68 darstellt. Das ändert sich auch bei tiefen Temperaturen nicht. Es ist zu vermuten, daß in diesem Falle eine schnelle Wanderung des Stannylrestes zwischen den beiden Sauerstoffatomen stattfindet und diese dadurch gleichwertig werden.

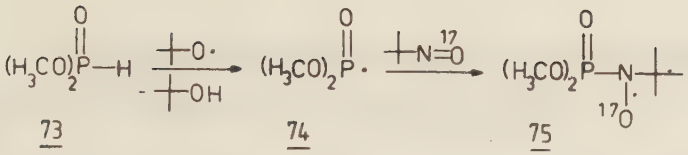


IV.7.7 Darstellung des N-tert.-Butyl-N-dimethyl-phosphit-aminyloxid

Phosphor besitzt als Element der 2. Periode 3d-Orbitale. Es sollte untersucht werden, ob in einem Aminyloxid mit Phosphor als Heteroatom ein Einfluß der 3d-Orbitale auf die Spindichteverteilung in der Aminyloxidgruppe besteht.

Lagercrantz[129] beschreibt die Darstellung solcher Aminyloxide. Allerdings konnte die von ihm angegebene Darstellungsmethode für das N-tert.-Butyl-N--dimethylphosphit-aminyloxid 75 nicht zur Isotopenmarkierung herangezogen werden. Andere Darstellungsmethoden[130,131] führten ebenfalls nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Schließlich gelang auf dem folgenden Wege die Markierung:
Einige Milliliter einer Lösung von ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in Toluol werden mit wenig Dimethylphosphit 73 und Di-tert.-butyl-peroxid versetzt. Die sauerstoffreie Lösung wird kurz in der Meßzelle bestrahlt. Es bildet sich das gesuchte Aminyloxid.



73 74 75

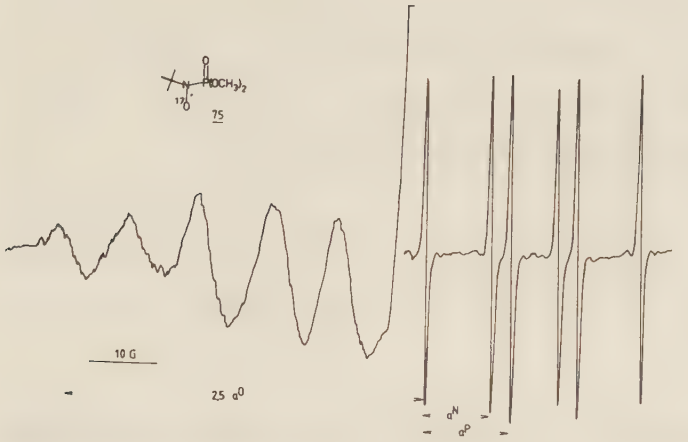


Abb. 19 ESR-Spektrum des N-tert.-Butyl-N-dimethyl-phosphit-aminyloxid 75 in Toluol

Aus dem Spektrum wurden folgende Kopplungskonstanten entnommen:

a^N = 10,10 G

a^O = 21,00 G

a^P = 12,80 G

IV.7.7.1 Diskussion der Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid

Unter der Voraussetzung, daß das N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid 75 planar gebaut ist und die allgemeinen Q-Parameter anwendbar sind, lassen sich folgende Spindichten berechnen:

$a^N = 10{,}10$ G $\qquad \rho^N = 0{,}305$

$a^O = 21{,}00$ G $\qquad \rho^O = 0{,}595$

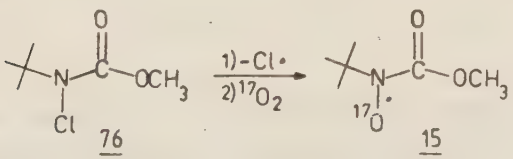
$\sum \rho = 0{,}900$

Die Summe der Spindichte für die Aminyloxidgruppe ergibt 0,900. Falls das Radikal planar ist, verbleiben für den Substituenten ca. 10%. Leider ist es wegen der Unkenntnis eines entsprechenden Q-Parameters nicht möglich, die gemessene Phosphorkopplung von $a^P = 12{,}80$ G in die Spindichte für die Phosphorsäureestergruppierung umzurechnen. Man kann aber sicher davon ausgehen, daß die d-Orbitale des Phosphors eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ermöglichen.

IV.7.8 Darstellung der Aminyloxide mit C=O-Gruppierung

K. Hahn[4] hatte bereits das N-tert.-Butyl-N-acetyl--aminyloxid 14 mit Isotopensauerstoff markiert. Um den Einfluß eines Substituenten an der Carbonylgruppe auf die Spindichteverteilung in der Aminyloxidfunktion zu erfahren, wurden das ^{17}O-markierte Methoxycarbonyl-aminyloxid 15, das Piperidinylcarbonyl--aminyloxid 16 und das Chlorcarbonyl-aminyloxid 17 dargestellt und untersucht.

Die von Koenig et al.[19] beschriebene Methode zur Darstellung von Acyl-aminylradikalen und deren Umwandlung in Acyl-aminyloxide mit Sauerstoffgas erwies sich zur ^{17}O-Markierung des N-Acetyl-N-tert.--butyl-aminyloxid 14[4,5] und des N-Methoxycarbonyl--N-tert.-butyl-aminyloxid 15 als erfolgreich.



76 15

Durch kurzzeitige Photolyse der entsprechenden N-Chlorverbindung bei -70° C in Gegenwart von Sauerstoff bildet sich ein Radikal mit sehr breiten Signalen. Wird

die Lösung im eingefrorenen Zustand entgast und dann langsam auf -30° C aufgetaut, so kann das gesuchte Aminyloxid vermessen werden.

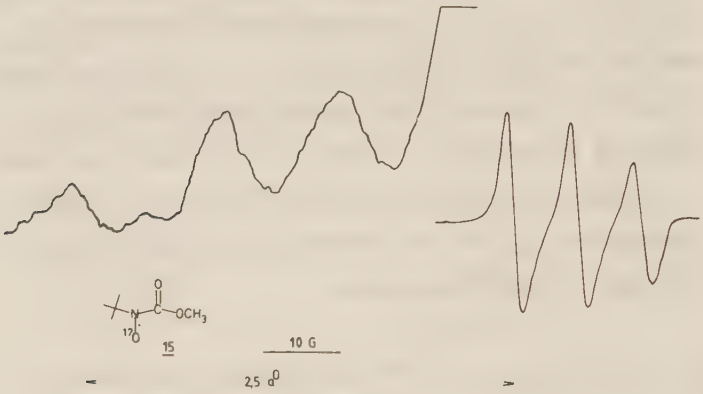


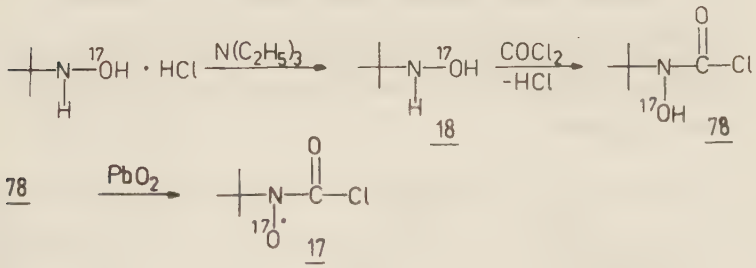
Abb. 20 ESR-Spektrum des N-Methoxycarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 15 in Toluol; -30° C

$$a^N = 8{,}30 \text{ G}$$

$$a^O = 21{,}50 \text{ G}$$

Für die Darstellung des N-Piperidinylcarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 16 und des N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 17 eignete sich eine abgewandelte Synthese nach K. Stork[69].

Partiell ^{17}O-markiertes tert.-Butyl-hydroxylamin 18 in Form seines Hydrochlorids wurde mit Triethylamin versetzt und dann mit einer benzolischen Phosgen-Lösung gerührt. Die dabei gebildete N-Hydroxyverbindung 78 läßt sich zum N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 17 oxidieren.



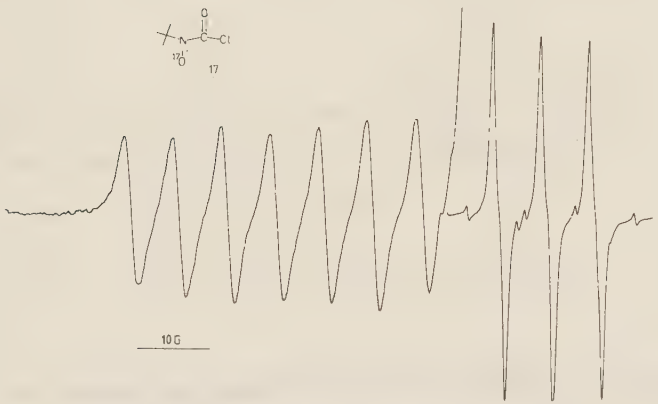


Abb. 21 ESR-Spektrum des N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 17 in Benzol

Eine weitere Umsetzung der radikalischen Lösung mit Piperidin zum Aminyloxid 16 konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Engt man dagegen die benzolische Lösung der N-Hydroxy-Verbindung 78 ein und entfernt das überschüssige Phosgen, dann ergibt eine Reaktion mit Piperidin eine N-Hydroxy-Verbindung, die nach der Oxidation das N-Piperidinylcarbonyl-N-tert.-butyl-aminyloxid 16 liefert.

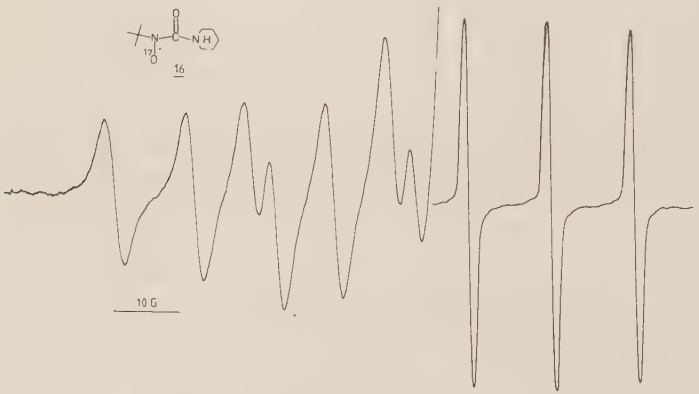


Abb. 22 ESR-Spektrum des N-Piperidinylcarbonyl-N--tert.-butyl-aminyloxid 16 in Benzol

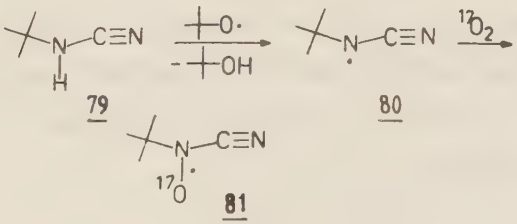
Für diese beiden Aminyloxide wurden folgende Kopplungskonstanten gemessen:

Aminyloxid	a^N/G	a^O/G
16	11,55	20,25
17	6,75	20,80

Tab. 13 Kopplungskonstanten in den Aminyloxiden 16 und 17

Aehnliche elektronische Eigenschaften wie eine Carbonylgruppe in den Aminyloxiden 14 bis 17 sollte eine Nitrilgruppe besitzen. Deshalb wurde die Spindichteverteilung im N-Cyano-N-tert.-butyl-aminyloxid 81[133] untersucht.

Ausgehend vom tert.-Butyl-cyanamid 79[134] ließ sich das Aminyloxid durch Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas herstellen.



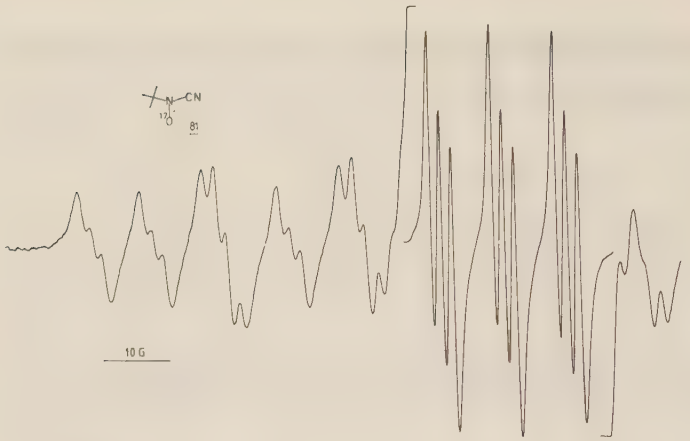


Abb. 23 ESR-Spektrum von N-Cyano-N-tert.-butyl-aminyloxid 81 in Toluol

Die nachstehenden Kopplungskonstanten konnten gemessen werden:

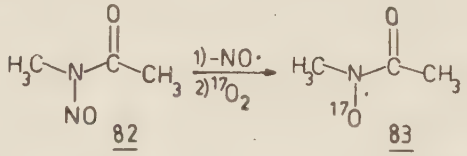
$$a_1^N = 9{,}25\ G$$

$$a_2^N = 1{,}70\ G$$

$$a^O = 20{,}60\ G$$

Im Zusammenhang mit der Kritik von Perkins[15] wurde noch das ^{17}O-markierte N-Acetyl-N-methyl-aminyloxid 83 hergestellt.

Suzur[20] beschreibt eine einfache Methode der Darstellung. Wenn man die N-Methyl-N-nitroso-Verbindung 82[132] bei -70° C in Gegenwart von Sauerstoff der Photolyse unterwirft, erhält man das gesuchte Acylaminyloxid 83.



82 83

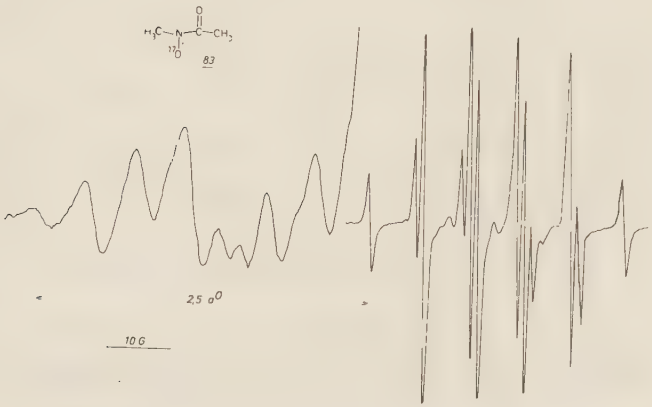


Abb. 24 ESR-Spektrum des N-Acetyl-N-methyl-aminyloxid 83 in Toluol; -70° C

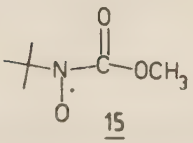
a^N = 7,25 G

a^O = 20,50 G

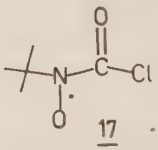
a^H = 8,50 G

IV.7.8.1 Diskussion der Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit C=O-Gruppierung

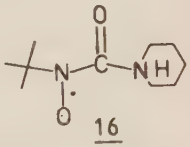
Wendet man die Beziehungen (3) und (4) zur Berechnung der Spindichten in den Aminyloxiden mit X-C=O--Gruppierungen an, so erhält man folgende Werte:



15



17



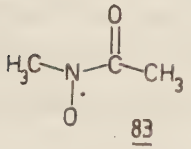
16

	15	17	16
ρ^N	0,251	0,204	0,349
ρ^O	0,609	0,598	0,574
ρ^{COX} [a)]	0,140	0,198	0,077

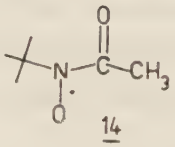
a) ermittelt mit der Bedingung $\sum \rho = 1$

Tab. 14 Spindichteverteilung in den Aminyloxiden 15 - 17 berechnet mit den Parametern Q^N_{NN} = 33,1 G und Q^O_{OO} = 35,3 G

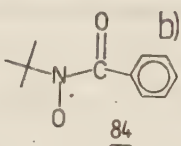
Im Vergleich dazu sind in Tab. 15 die in entsprechender Weise ermittelten Spindichten von 83 und 14 zusammengefaßt, sowie die von Perkins[15] für das Radikal 84 angegebenen Spindichten.



83



14



84

ρ^N	0,219	0,234	0,25 - 0,30
ρ^O	0,581	0,575	0,60 - 0,65
ρ^{CO} [a]	0,200	0,190	----
ρ^O_{CO}	-----	-----	0,12
ρ^C_{CO}	-----	-----	0,0 - -0,05

a) ermittelt mit der Bedingung $\sum \rho = 1$

b) entnommen aus 15)

Tab. 15 Spindichteverteilung in den Aminyloxiden 14 und 83 berechnet mit Q^N_{NN} = 33,1 G und Q^O_{OO} = 35,3 G, sowie im Aminyloxid 84

In der Reihenfolge der Aminyloxide 16, 15 und 17 wird die Spindichte am Aminyloxid-Stickstoff mit wachsender Elektronegativität des Substituenten X immer klei-

ner, das erwartete entsprechende Anwachsen der Spindichte am Sauerstoff wird dagegen nicht beobachtet. Die von Nutter[135)] diskutierte Verdrillung der Aminocarbonyl-Gruppierung in Aminyloxiden wie 16 wird durch die angeführte Spindichteverteilung bekräftigt: für 15 und 17 ist wohl der erwartete Effekt einer verstärkten Positivierung des C-Atoms mit Verringerung von ρ^N und Anwachsen von ρ^O noch überlagert von der unterschiedlichen Delokalisierungsmöglichkeit in die X-C=O-Gruppe. Hier ist bisher keine Aussage über die Verteilung der Restspindichte in den X-C=O-Substituenten möglich.

Günstiger sind die Verhältnisse beim N-Cyano-N-tert.-butyl-aminyloxid 81, für das sich bei Anwendung der Gleichung (3) und (4) nachstehende Werte ergeben:

$$\rho^N = 0{,}280$$

$$\rho^O = 0{,}548$$

Mit der Bedingung $\sum \rho = 1$ bleibt für die Nitrilgruppe

$$\rho^{CN} = 0{,}136.$$

Rieger und Fraenkel[136] bestimmten für Nitrilanionradikale folgende Abhängigkeit der Spindichte von der Kopplungskonstante a^N:

$$a^N = 18{,}9\ G \cdot \rho^N \qquad (16)$$

Setzt man die für das Aminyloxid 81 erhaltene Kopplungskonstante des Nitrilstickstoffs $a^N = 1{,}7$ G in diese Gleichung ein, so erhält man

$$\rho^N_{CN} = +0{,}09$$

wenn man von $\rho^{CN} = 0{,}136$ und $\rho^{CN} = \rho^C_{CN} + \rho^N_{CN}$ (17) ausgeht, folgt

$$\rho^C_{CN} = +0{,}046.$$

Berücksichtigt man den Einfluß des Nachbaratoms auf die Spindichte, so folgt mit der erweiterten Beziehung nach Rieger und Fraenkel[136]

$$a^N_{CN} = Q^N_{NN} \cdot \rho^N_{CN} + Q^C_{CC} \cdot \rho^C_{CN} \qquad (18)$$

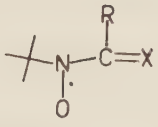
Setzt man zur Ueberprüfung die aus der Näherung (Gleichung 16 und Gleichung 17) abgeleiteten Werte ein, so

erhält man für a^N = 1,76 G. Das Ergebnis zeigt, daß man eine gute Uebereinstimmung mit dem experimentellen Wert dann und nur dann erhält, wenn die Spindichte am Nitrilstickstoffatom positiv ist[137]. Auch Rieger und Fraenkel[136] hatten bei den von ihnen untersuchten Anionradikalen aromatischer Nitrile nur positive Spindichten für das Nitril-C-Atom ermittelt.

Perkins[15] konnte für den Carbonylsauerstoff in dem Aminyloxid 84 die Kopplungskonstante zu a^O = 4,4 G bestimmen und daraus auf eine Spindichte von 0,12 schließen, was mit anderen Versuchen einer Umrechnung von a^O in ρ^O in Uebereinstimmung steht[138]. INDO-Rechnungen und die Analogie mit Amidinyloxiden veranlassen Perkins zu der Schlußfolgerung, daß der Carbonyl-Kohlenstoff eine negative Spindichte trägt. Die Werte für die Aminyloxidfunktion werden, ausgehend von diesen Prämissen, abgeschätzt.

Mit der sicher berechtigten Annahme, daß auch in 14 und 83 $\rho^O_{CO} \sim$ 0,12 ist, kommt dem Vorzeichen von ρ^C_{CO} die entscheidende Bedeutung zu. Eine negative Spindichte wäre nur mit den Anschauungen von Perkins[15] vereinbar, während eine positive Spindichte am Carbonyl-C-Atom von etwa 0,07 eindeutig für die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Methode sprechen würde.

Leider ist die Spindichte am Carbonylkohlenstoffatom in den Acylaminyloxiden nicht bestimmbar, vor allem fehlen experimentell begründete Aussagen über das Vorzeichen. Es wurde deshalb versucht, durch Mc-Lachlan-Rechnungen[56] eine Aussage über dieses Problem zu erhalten.

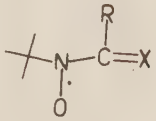


85: X= N—$C(CH_3)_3$, R= H

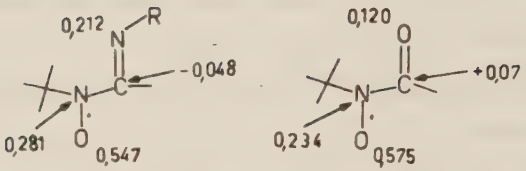
14: X=O, R=CH_3

Dabei wurde vom Amidinyloxid 85 ausgegangen, für das eine Berechnung existiert, die gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt[58]. Der Ersatz der N-$C(CH_3)_3$-Gruppierung durch das elektronegativere Sauerstoffatom wurde durch sukzessive Erhöhung des Coulomb-Integrals h_x von 0,4 auf 1,0 bei völliger Beibehaltung aller anderen Parameter simuliert.

h_1^O	h_2^N	h_4^X	k_{1-2}	k_{2-3}	k_{3-4}	ρ^O	ρ^N	$\rho^C_{C=X}$	$\rho^X_{C=X}$
1,2	1,4	0,4	1,6	1,0	1,3	0,518	0,289	-0,026	0,219
1,2	1,4	0,5	1,6	1,0	1,3	0,521	0,276	-0,008	0,210
1,2	1,4	0,6	1,6	1,0	1,3	0,525	0,263	0,012	0,201
1,2	1,4	0,7	1,6	1,0	1,3	0,529	0,250	0,031	0,189
1,2	1,4	0,8	1,6	1,0	1,3	0,533	0,238	0,052	0,177
1,2	1,4	0,9	1,6	1,0	1,3	0,537	0,226	0,072	0,165
1,2	1,4	1,0	1,6	1,0	1,3	0,540	0,215	0,092	0,152
1,2	1,4	1,0	1,6	0,9	1,4	0,546	0,255	0,072	0,126

Tab. 16 Spindichteberechnungen nach McLachlan für  mit Variation des Coulomb-Integrals h_4^X

Dabei zeigte sich, daß schon bei geringer Erhöhung von h_x auf 0,6 am C-Atom eine positive Spindichte resultiert. Der in der Literatur[139,140] für das Sauerstoffatom von Carbonylgruppen vorgeschlagene Parameter $h_x = 1,0$ ergibt einen Wert von $\rho^C = +0,092$. Eine geringe Veränderung von k_{2-3} und k_{3-4} führt dann zu einer Spindichteverteilung, die befriedigend mit den experimentell ermittelten Daten für das Aminyloxid 14 übereinstimmt. Der Trend dieser Rechnung wird durch einen Vergleich der gemessenen Spindichten von 85 und 14, wobei $\sum \rho^{CO} = 0,19$ in $\rho^C_{CO} = 0,07$ und $\rho^O_{CO} = 0,12$ separiert wurde, bestätigt. Dabei sind die Spindichteveränderungen $\Delta \rho$ beim Uebergang von 85 nach 14 aus den experimentell abgeleiteten Daten und den Berechnungen sehr ähnlich. In beiden Fällen ergibt sich, daß der Rückgang von ρ^N nur teilweise durch eine Zunahme von ρ^O ausgeglichen wird. Dafür nimmt ρ^C etwas stärker zu als ρ^X_4 abnimmt.

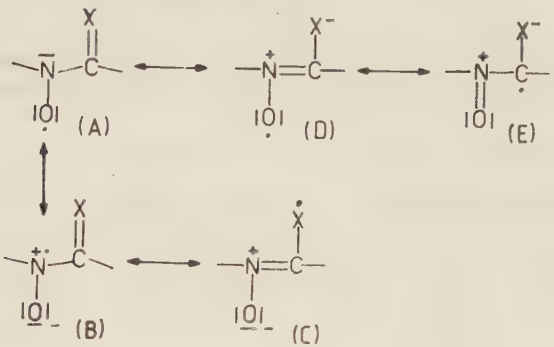


	exp.	ber.
$\Delta \rho^{O}$	+0,028	+0,028
$\Delta \rho^{N}$	-0,047	-0,034
$\Delta \rho^{C}$	+0,118	+0,098
$\Delta \rho^{4}$	-0,092	-0,092

Tab. 17 Spindichteänderung in dem Aminyloxid 85 im Gegensatz zu dem Aminyloxid 14

Unter diesen Gesichtspunkten scheint eine negative Spindichte am Carbonyl-C-Atom von 14 oder ähnlichen Acylaminyloxiden doch sehr unwahrscheinlich zu sein. Die hier abgeleiteten Werte ρ^{O}_{CO} = 0,12 und ρ^{C}_{CO} = +0,07 konnten damit auf indirektem Wege bestätigt werden.

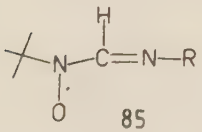
Der Trend zur Zunahme von ρ^C läßt sich auch qualitativ leicht verdeutlichen.



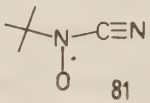
Ausgehend von den beiden grundsätzlichen Grenzformeln (A) und (B) kann man feststellen, daß eine Erhöhung der Elektronegativität von X (Ersatz von N-R durch O) zu einer stärkeren Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformeln (A), (D) und (E) führen muß, d.h. einer Erniedrigung der Spindichten an ρ^N und ρ^X stehen einer Erhöhung von ρ^O ((A) und (D)) und ρ^C (E) gegenüber.

Die gleiche Argumentation läßt sich auch auf einen Vergleich der Spindichten von dem Aminyloxid 85 und dem N-Cyano-N-tert.-butyl-aminyloxid 81 anwenden. Die erhöhte Elektronegativität der Nitrilgruppe soll-

te zu einer Verringerung von ρ^N_{NO} und ρ^N_{CN} und zu einer Erhöhung von ρ^O_{NO} und ρ^C_{CN} führen. Mit Ausnahme von ρ^N_{NO}, die praktisch gleich bleibt, wird diese Aussage durch die aus den experimentellen Daten abgeleitete Spindichteverteilung bestätigt.



85



81

	85	81	Δρ
ρ^O	0,547	0,584	+0,039
ρ^N	0,281	0,280	-0,001
ρ^C_3	-0,048	0,046	+0,094
ρ^N_4	0,212	0,090	-0,122

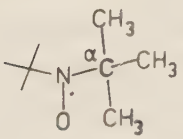
Tab. 18 Spindichteänderung in dem Aminyloxid 85 im Gegensatz zu dem Aminyloxid 81

Die Ergebnisse aus Tab. 18 sind eine weitere Stütze für die Annahme einer positiven Spindichte am Carbonyl-C-Atom auch im Falle der Acylaminyloxide.

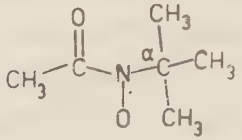
Tatsächlich haben die HMO-Berechnungen nach der Methode von McLachlan[56] bisher in vielen Fällen zu recht vernünftigen Ergebnissen geführt, während INDO--Rechnungen mit sehr unterschiedlichen Erfolgen

durchgeführt wurde. So berechnete z.B. Hudson[141] mit Hilfe der INDO-Methode für das N-Bromcarbonyl--N-tert.-butyl-aminyloxid einen a^N-Wert von 2,2 G, während er einen experimentellen Wert von 6,8 G fand. Von daher kommt auch der Bemerkung von Perkins[15], man habe bei einer INDO-Rechnung für HCO--NH-O· eine negative Spindichte für das C-Atom gefunden, keine besondere Bedeutung zu. In einer ältern Arbeit[142] führt er an, man habe mit einer INDO-Rechnung für eben dieses Radikal $\rho^O = 0{,}749$ ermittelt.

Schwerwiegender erscheint dagegen der Einwand, daß man beim Vergleich der beiden Radikal-Typen 2 und 14 für a^N mit etwa 0,5 (a^N_{14}/a^N_2 = 7,75 G/15,2 G) ein anderes Verhältnis erhält als für die α-^{13}C-Kopplungen mit etwa 0,77 ($a^{13C}_{\alpha_{14}}/a^{13C}_{\alpha_2}$ = 4,16 G/5,38 G)*.



2

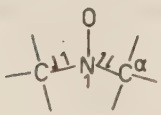


14

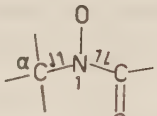
---

* Perkins gibt versehentlich den Wert 0,66 an.

Da die Kopplung der α-C-Atome wegen der Spinpolarisation der N-C-Bindung der Spindichte am Stickstoff proportional sein sollte, müßte man - wenn a^N in erster Näherung nur von ρ^N abhängig wäre - für $a^N_{\underline{14}}/a^N_{\underline{2}}$ und $a^{^{13}C}_{\alpha_{\underline{14}}}/a^{^{13}C}_{\alpha_{\underline{2}}}$ etwa gleiche Verhältnisse finden. Diese Diskrepanz, die im ersten Augenblick gegen die hier vertretene Auffassung zu sprechen scheint, läßt sich jedoch leicht erklären:



(A)



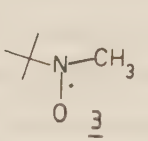
(B)

Im Molekül (A) sind die beiden $N(sp^2)$-$C(sp^3)$-Bindungen gleichwertig und daher gleich gut "polarisierbar". Im Molekül (B) würde man für die beiden unterschiedlichen N-C-Bindungen auch eine unterschiedliche "Polarisierbarkeit" erwarten. Die veränderte - vermutlich geringere - "Spinpolarisierbarkeit" der $N(sp^2)$-$C(sp^2)$-Bindung läßt dann zum Ausgleich für die $N(sp^2)$-$C(sp^3)$-Bindung eine im Vergleich zu (A) entsprechend größere "Spinpolarisierbarkeit" erwarten, so daß im Falle einer nur hypothetisch angenommenen gleichen Spindichte ρ^N in (A) und (B) wegen

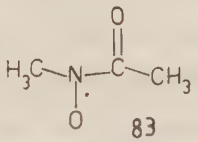
der unterschiedlichen "Spinpolarisierbarkeit" eine größere a_{α}^{13C}-Kopplung für das α-C-Atom der tert.--Butyl-Gruppe in (B) resultieren würde als in (A). Das bedeutet, daß grundsätzlich für a^{N} und a_{α}^{13C} in (A) und (B) unterschiedliche Quotienten zu erwarten sind.

Man kann argumentieren, daß diese unterschiedliche "Spinpolarisierbarkeit" für (A) und (B) auch a^{N} in unterschiedlicher Weise beeinflussen sollte. Tatsächlich ist aber die Polarisation dieser Bindung nur ein Anteil am Zustandekommen von a^{N} neben den Polarisationen der beiden anderen Bindungen und der Polarisation des ls-Elektronenpaars am Stickstoff, während a_{α}^{13C} nur von der Polarisation dieser Bindung bestimmt wird. Außerdem war davon ausgegangen worden, daß die schwächere "Polarisierbarkeit" der einen Bindung durch eine stärkere der anderen ausgeglichen wird, so daß für das Stickstoffatom die Polarisierung gemittelt über alle Bindungen ungefähr gleich bleibt. Insofern scheint die Annahme, daß der a^{N}-Wert als Maß für ρ^{N} weniger anfällig gegenüber strukturellen Veränderungen und damit zuverlässiger ist als ein a_{α}^{13C}-Wert, durchaus gerechtfertigt.

In einer Reihe von Fällen wurden auch β-Protonen--Kopplungen als Maß für die Spindichte an radikalischen Zentren herangezogen. Der Versuch im N-tert.--Butyl-N-methyl-aminyloxid 3 die Spindichte ρ^N aus der Protonenkopplung $a^H_{CH_3}$ zu bestimmen, führte zu einem durchaus vernünftigen Ergebnis (siehe Kap. 4.2). Das Mißverhältnis von a^N und $a^H_{CH_3}$ in 3 und 83 zeigt jedoch, daß im Falle von 83 nur eine der beiden Kopplungen ein verläßliches Maß für die Spindichte ρ^N sein kann.



3



83

	3	83
a^N/G	15,57	7,25
ρ^N_1	0,470	0,219
a^H/G	11,25	8,50
ρ^N_2	0,423	0,310

ρ^N_1 berechnet mit $a^N = 33{,}1\ G \cdot \rho^N$

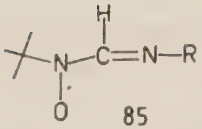
ρ^N_2 berechnet mit $a^H = 27{,}36\ G \cdot \rho^N$

Tab. 19 Vergleich der Spindichten in den Aminyloxiden 3 und 83 berechnet aus a^N bzw. a^H

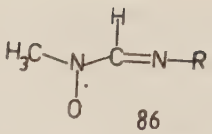
Weil die Spindichte in der Acylgruppe von 83 nicht exakt bestimmbar ist, kann in diesem Fall keine Entscheidung zugunsten einer der beiden Möglichkeiten getroffen werden. Die ^{17}O-Markierung von 83 zeigte jedoch, daß ein Ersatz der tert.-Butyl-Gruppe in 14 durch eine Methylgruppe auf a^N und insbesondere auf a^O keinen großen Einfluß hat.

Diese Aussage ist insofern wichtig, als sie wohl auch auf das Radikalpaar 85/86 übertragbar sein sollte. Die ^{17}O-Markierung von 86 wäre extrem schwierig, ausserdem sollte wegen des komplizierten ESR-Spektrums die Ermittlung der ^{17}O-Kopplung mit den jetzigen Möglichkeiten nahezu ausgeschlossen sein. Nimmt man daher -wie das Beispiel 3/83 zeigt, sicher berechtigterweise- an, daß ρ^O in 86 etwa 0,547 beträgt, so ergibt sich für die Gesamtspindichte $\sum\rho = 1{,}005$, wenn man $a^N = 33{,}1 \cdot \rho^N$ benutzt und $\sum\rho = 1{,}065$, wenn man von $a^H_{CH_3} = 27{,}36 \cdot \rho^N$ ausgeht.

Die nachstehende Tabelle 21 zeigt, daß die im Falle des N-tert.-Butyl-N-methyl-aminyloxid 3 gegebene Möglichkeit der Bestimmung der Spindichte aus der β-Protonen-Kopplung bei Aminyloxiden mit verringerter Spindichte am Stickstoffatom nicht mehr zu vernünftigen Ergebnissen führt.



85



86

	85	86
a_1^N/G	9,30	8,90
a_α^H/G	-----	9,00
a^O/G	19,30	----
a_2^N/G	3,25	3,60
a^H/G	1,30	1,25

Tab. 20 Kopplungskonstanten der Amidinyloxide 85 und 86

	85	86	
ρ_1^N	0,281[a]	0,269[a]	
		0,329[b]	
ρ^O	0,547	0,547	übernommen aus 85
ρ_2^N	0,212	0,235	
ρ^H	-0,048	-0,046	
$\Sigma\rho$	0,992	1,005[a]	
		1,065[b]	

a) ber. mit $a^N = 33{,}1\ G \cdot \rho^N$ b) ber. mit $a^H = 27{,}36\ G \cdot \rho^N$

Tab. 21 Spindichteverteilung in den Amindinyloxiden 85 und 86

Für das Fazit aus den Ergebnissen der Tab. 21 gibt es eine plausible Erklärung. Die β-Protonenkopplung, die durch Hyperkonjugation zustande kommt, ist abhängig von der Wechselwirkung zwischen dem π^{*}_{NO}-Orbital, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet und dem π_{CH_3}-Orbital.

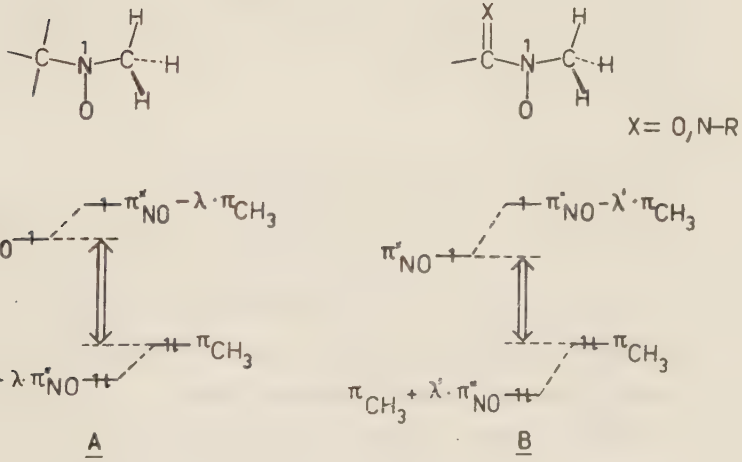


Abb. 25 Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem π^{*}_{NO}- und dem π_{CH_3}-Orbital

Diese Wechselwirkung wird energetisch von dem Abstand der beiden Orbitale bestimmt. In konjugierten Aminyloxiden B wird durch die Konjugation das π^{*}_{NO}-Orbital im Vergleich zu A abgesenkt. Die geringere Energiedif-

ferenz zwischen π^{*}_{NO}- und π_{CH_3}-Orbital bewirkt für B eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Orbitalen. Anders ausgedrückt, in das π^{*}_{NO}-Orbital wird bei B ein größerer Anteil des π_{CH_3}-Orbitals eingemischt als bei A ($\lambda' > \lambda$). Das führt zu einer verstärkten Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Methylprotonen im Fall der konjugierten Aminyloxide B, so daß unter diesen Umständen eine direkte Proportionalität zwischen ρ^N und $a^H_{CH_3}$ nicht mehr gegeben ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:
Für die Möglichkeit mit Hilfe der Beziehung (3) die Spindichte am Stickstoffatom in Aminyloxiden in erster Näherung richtig zu berechnen, spricht die Anwendbarkeit auf die verschiedensten Systeme - ganz gleich, ob sie im festen Zustand planar oder pyramidal gebaut sind - wie z.B. Dialkyl-, Alkylaryl-, Diaryl-aminyloxide, verbrückte Diaryl-aminyloxide, Amidinyloxide und die Imidazolinyloxide, wobei als Kriterium die Summierung aller Spindichten zu eins diente. Einzige Ausnahme sind die bicyclischen Aminyloxide, für die wegen der zu erwartenden Nichtplanarität der Aminyloxid-Gruppierung auch in Lösung ein abweichendes Resultat erwartet wurde.

Gegen die Anwendung der Beziehung (3) sprach scheinbar das Fehlen einer direkten Propartionalität zwischen a^N einerseits und α- und β-Kopplungen andererseits für eine Reihe unterschiedlicher Aminyloxid--Typen. Mit der Erklärung der Gründe dafür sollten jedoch diese Einwände beseitigt sein.

V Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aminyloxide auf den verschiedensten Wegen mit Isotopensauerstoff markiert, sei es durch Abfangreaktionen von Aminylradikalen mit $^{17}O_2$-Gas oder durch Umsetzungen mit ^{17}O-markierten Ausgangsverbindungen (siehe Kap. II, S. 11). Einerseits konnten so Aufschlüsse über die Spindichteverteilung in "komplizierten" Aminyloxiden erhalten werden, andererseits wurden weitere Beweise für die Gültigkeit der von K. Hahn[4)] ermittelten Q-Parameter gefunden.

So konnte gezeigt werden, daß diese Parameter auf Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich wie Imidazolinyloxide bzw. -dioxide anwendbar sind. Die experimentell ermittelten Spindichten stehen mit den theoretisch berechneten in Einklang (Kap. IV.3, S. 29).

Für bicyclische Aminyloxide ließ sich nachweisen, daß die bekannten Q-Parameter auf diese Radikale zur Ermittlung der Spindichteverteilung nicht angewendet werden können. Eine Ermittlung der Q-Parameter für diese speziellen Aminyloxide ergibt bei deren Anwendung eine gewisse Umverteilung der Spindichten in der Aminyloxidgruppe im Gegensatz zu den bisher ver-

messenen Dialkyl-aminyloxiden. Dies läßt den Schluß zu, daß sich bicyclische Aminyloxide grundsätzlich in ihrer Geometrie von den bis jetzt untersuchten Aminyloxiden unterscheiden, auf die die von K. Hahn[4] ermittelten Q-Parameter anwendbar sind. Bicyclische Aminyloxide sollten pyramidal gebaut sein (Kap. IV.5, S. 41).

Die Untersuchung der Dialkyl-aminyloxide mit einem perhalogenierten Substituenten ergab, daß die kleine Stickstoffkopplungskonstante in erster Linie auf induktive Effekte des perhalogenierten Substituenten und weniger auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Substituenten zurückzuführen ist (Kap. IV.6, S. 57).

Für die Radikale mit einem Heteroatom in Nachbarschaft zur Aminyloxidgruppierung erhält man bei formaler Anwendung der bekannten Q-Parameter eine Gesamtspindichte, die sehr viel größer als eins ist. Es konnte gezeigt werden, daß das Heteroatom keine wesentliche Spindichte trägt. Damit läßt sich die starke Abweichung der Gesamtspindichte vom theoretischen Wert nur mit einem pyramidalen Bau des Aminyloxids erklären; wobei die Abweichung von der Planarität vom Heteroatom abhängt (Kap. IV.7, S. 63).

Für sulfonylsubstituierte Aminyloxide wie 60 läßt sich die geringe Abweichung der Spindichte für die Aminyloxidgruppe vom Wert eins bei einem angenommenen planaren Bau des Radikals mit einer sehr geringen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Substituenten erklären (Kap. IV.7.4, S. 78). Bei den Versuchen, Aminyloxide mit Silicium als Heteroatom darzustellen, erhielt man nur die entsprechenden siloxysubstituierten Aminyloxide, was auch eine unabhängige Darstellung bewies. Die Spindichteverteilung in diesem Radikal sollte nicht wesentlich von der in alkoxysubstituierten Aminyloxiden abweichen, da in beiden Fällen Sauerstoff das Heteroatom zur Aminyloxidgruppierung ist (Kap. IV.7.6, S. 85). Unter der Voraussetzung, daß Aminyloxide mit Phosphor als Heteroatom planar gebaut sind und man die bekannten Q-Parameter anwenden kann, läßt sich die Spindichteverteilung im N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid 75 mit einer Beteiligung der 3d-Orbitale des Phosphors erklären, die eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ermöglichen sollten (Kap. IV.7.7, S. 94).

Schließlich wurde die Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit einer C=O-Gruppierung eingehend untersucht. Für Acylaminyloxide erhält man vernünftige Resultate,

wenn man von einer geringen positiven Spindichte am Carbonylkohlenstoffatom ausgeht, wie das auch die theoretische Berechnung nach McLachlan[59] ergibt. Die kontroverse Anschauung von Perkins[15], der eine negative Spindichte am Carbonylkohlenstoffatom annimmt, wurde eingehend diskutiert (Kap. IV.7.8., S. 97).

VI Experimenteller Teil

VI.1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routineanalytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR : Beckmann IR 33

NMR : Varian T-60

MS : Atlas CH-4

ESR : Varian EE 12

Die chemischen Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm angegeben. Als Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Die g-Faktoren wurden durch Referenzmessungen relativ zum Perylenkationradikal (g = 2,002583)[143] bestimmt. Die Methode wurde durch Messungen der g-Faktoren von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (g = 2,00447)[144] und Diphenyl-aminyloxid (g = 2,0056)[145] geprüft und ihre Fehlerbreite zu $\pm$ 0,0002 bestimmt.

VI.2 Ausgangsprodukte und Hilfssubstanzen

Eine Reihe von nicht käuflichen Ausgangsprodukten wurden nach der in der jeweiligen Literaturstelle angegebenen Arbeitsvorschrift synthetisiert.

25 Di-tert.-butyl-amin[41)]

26 Di-tert.-butyl-nitroso-amin[42)]

28 N-Methyl-N-tert.-butyl-amin[43)]

29 N-Methyl-N-tert.-butyl-nitroso-amin[44)]

30 N^1-Methyl-N^1-tert.-butyl-hydrazin[45)]

33 2,3-Diamino-2,3-dimethyl-butan[50)]

40 Acetondicarbonsäure[80)]

47 cis-Cyclohexan-1,4-dimesylat[86)]

52 N-tert.-Butyl-O-methyl-hydroxyl-amin[99)]

61 N-tert.-butyl-sulfonamid[116)]

62 N-tert.-Butyl-N-chlor-sulfonamid[116)]

65 N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-amin[123,124)]

66 N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-N-chlor-amin[125)]

79 tert.-Butyl-cyanamid[134)]

82 N-Methyl-N-acetyl-nitroso-amin[132)]

87 N-tert.-Butyl-C-ethoxy-imin[146)]

88 Methyl-hydroxylamin[147)]

VI.3 Darstellungsmethoden

VI.3.1 Darstellung der ^{17}O-markierten Ausgangsverbindungen tert.-Butyl-hydroxylamin 18, 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 und 2-Methyl--2-nitro-propan 20

Die von K. Hahn[4)] beschriebene Methode zur Darstellung der Verbindungen 18 und 20 wurde wie folgt abgeändert und verbessert:

In einem 250 ml Stickstoffkolben mit einem 50 ml Tropftrichter als Druckausgleich werden 870 mg (10 mmol) 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in ca. 50 ml n-Hexan (bzw. n-Pentan) gelöst und mehrfach sorgfältig entgast. Danach kondensiert man ca. 250 ml mit dem ^{17}O-Isotop angereichertes Sauerstoffgas ein (innerhalb von ca. 30 Minuten). Es wird unter ständiger Kühlung mit einer IR-Lampe (Osram ULTRA VITALUX 300 W) so lange bestrahlt, bis die anfangs blaue Lösung vollständig entfärbt ist (nach etwa 8 Stunden). Unter gelindem Vakuum wird dann vom Lösungsmittel abgetrennt.

Ausbeute (Rohprodukt): 700 mg - 800 mg (Gemisch aus 2-Methyl-2-nitro-propan 20 und tert.-Butyl-nitrat 21)

Zu dem nicht weiter aufgearbeiteten Rohprodukt von 20 und 21 werden in einem 50 ml Rundkolben 250 mg (4,7 mmol) Ammoniumchlorid, 6 ml Wasser und unter Eiskühlung 1,15 g (17,5 mmol) Zinkpulver portionsweise zugesetzt. Man läßt bei Raumtemperatur für 7 - 8 Stunden rühren. Die festen Bestandteile werden abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und anschließend bis zur Trockene eingeengt. Den Rückstand nimmt man in ca. 10 ml Ethanol auf, ungelöste Bestandteile werden abfiltriert. Erneutes Einengen bie zur Trockene ergibt etwa 400 mg - 500 mg tert.-Butyl-hydroxylamin 18 in Form seines Hydrochlorids (31,9% - 39,8% der Theorie bezogen auf die Menge eingesetztes 2-Methyl-2-nitroso-propan 19). Fp: 172° C[27)]

Zu 300 mg (23,9 mmol) tert.-Butyl-hydroxylamin 18 in Form seines Hydrochlorids in Benzol suspendiert, werden einige Tropfen Triethylamin zugesetzt und dann wird unter Kühlung mit der äquivalenten Menge Azo-dicarbonsäure-dimethylester oxidiert. Nach 30 Minuten filtriert man vom ausgefallenen Festprodukt ab. Die erhaltene blaue Lösung kann für die Erzeugung der meisten gewünschten Radikale ohne weitere Behandlung eingesetzt werden.

VI.3.2 Darstellung der Tetrazene

Allgemeine Arbeitsvorschrift[16]**:**

Eine Lösung aus 4,6 g (36 mmol) Jod in 120 ml trokkenem Ether wird tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung von 25 mmol Tetrazen in 50 ml Ether und 5,2 ml Diethylamin gegeben. Die Jodlösung wird sofort entfärbt und ein weißer Niederschlag von Diethylammonium-Jodid bildet sich. Die Zugabe von Jodlösung wird solange fortgesetzt, bis die Lösung gefärbt bleibt. Man filtriert vom ausgefallenen Festprodukt ab, wäscht mit Wasser und trocknet die Lösung über Calciumcarbonat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und Umkristallisieren bei -78° C aus n-Pentan liefert ein weißes kristallines Festprodukt.

VI.3.2.1 Darstellung von 1,4-Di-tert.-butyl-1,4-dimethyl-tetrazen-2 31

Ansatz: 2,55 g N^1-Methyl-N^1-tert.-butyl-hydrazin 30[45]

Ausbeute: 800 mg (32%) Fp: 38° C

$C_{10}H_{24}N_4$ (200,32) ber.: C 59,95 H 12,08 N 27,97
gef.: C 59,63 H 11,91 N 27,70

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,17 ppm (s, 18 H), 1,91 ppm (s, 6 H)

MS: m/e = 200 (M^+)

VI.3.2.2 Darstellung der bicyclischen Tetrazene

Ansatz: 3,6 g 9-Aza-bicyclo [3.3.1] nonyl-N-amin 44a[75]

Ausbeute (Tetrazen 45a): 1,2 g (34,8%)

Fp: 155 - 156°C (Lit.[82]: 156 - 158°C)

$C_{16}H_{28}N_4$ (276,42) ber.: C 69,52 H 10,21 N 20,27
gef.: C 69,32 H 10,07 N 19,94

MS: m/e = 276 (M^+)

Ansatz: 3,25 g 8-Aza-bicyclo [3.2.1] octyl-N-amin 44b[75]

Ausbeute (Tetrazen 45b): 1,46 g (47%)

Fp: 105 - 107° C

$C_{14}H_{24}N_4$ (248,36) ber.: C 67,70 H 9,74 N 22,56
gef.: C 67,42 H 9,60 N 22,27

MS: m/e = 248 (M^+)

Ansatz: 2,8 g 7-Aza-bicyclo [2.2.1] heptyl-N-amin 46[85]

Ausbeute (Tetrazen 48): 1,1 g (40%)

Fp: 108° C

$C_{12}H_{20}N_4$ (220,31) ber.: C 65,42 H 9,15 N 25,43
gef.: C 65,12 H 9,14 N 25,11

MS: m/e = 220 (M^+)

Zur Reinigung des Tetrazens 48 war es notwendig, den nach der allgemeinen Vorschrift[16] erhaltenen Feststoff über eine mit Kieselgel gefüllten Säule von noch vorhandenen Nebenprodukten zu trennen. Als Laufmittel wurde Ether benutzt.

Ansatz: 3,9 g 3-Hydroxy-9-aza-bicyclo [3.3.1] nonyl--N-amin[75]

Ausbeute (Tetrazen): 1,6 g (41,5%)

Fp: 205 - 206° C

$C_{16}H_{28}N_4O_2$ (308,42) ber.: C 62,30 H 9,15 N 18,17
gef.: C 62,05 H 9,00 N 17,90

MS: m/e = 308 (M^+)

VI.3.3 Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl--imidazolin 32[51]

25 g (0,22 mol) 2,3-Dimethyl-2,3-diamino-butan 33[50] und 20 g (0,15 mol) Thiobenzamid 34 werden ohne Lösungsmittel etwa 20 Stunden lang erhitzt, solange bis sich kein Schwefelwasserstoff und kein Ammoniak mehr entwickelten. Das dickflüssige Produkt gießt man auf ein Uhrglas, auf dem es erstarrt. Nach dem Auflösen in konzentrierter Salzsäure wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Das Imidazolin 32 wird mit festem Natriumhydroxyd ausgefällt. Es wird aus Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute: 10 g (33%) Fp: 161 - 162° C

$C_{13}H_{18}N_2$ (202,29) ber.: C 77,18 H 8,97 N 13,85
gef.: C 76,94 H 8,78 N 13,71

IR (KBr): 3220 cm^{-1} (N-H); 1615 cm^{-1} (C=N)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,1 ppm (s, 12 H); 4,26 - 4,7 ppm (N-H); 7,20 - 7,80 ppm (m, 5 H)

MS: m/e = 202 (M^+)

VI.3.4 Darstellung von N-tert.-Butyl-N-methoxycarbonyl-N-chlor-amin 76[19]

10 g (0,076 mol) N-tert.-Butyl-N-methoxycarbonyl--amin[148] werden mit 10 g (0,09 mol) tert.-Butyl--hypochlorit und 0,5 g Kaliumcarbonat in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff für ca. eine Stunde gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom Festprodukt wird destilliert.

Ausbeute: 7 g (55%)

Sdp.: 84 - 86° C

$C_6H_{12}ClNO_2$ ber.: C 43,47 H 7,37 N 8,45

(165,63) gef.: C 43,16 H 7,08 N 8,20

IR (Film): 1725 cm^{-1} (C=O); 800 cm^{-1} (N-Cl)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,31 ppm (s, 9 H); 3,57 ppm (s, 3 H)

MS: m/e = 165 (M^+)

VI.3.5 Darstellung des N^1-tert.-Butyl-N^2-methyl--formamidin-N^2-oxid 89

4,3 g (50 mmol) Methyl-hydroxylamin 88[147] in Form seines Hydrochlorids werden in ca. 40 ml abs. Ethanol suspendiert und mit 6,55 g (50 mmol) N-tert.--Butyl-C-ethoxy-imin 87[146] versetzt. Zu dieser Mischung gibt man vorsichtig 3,40 g $NaOC_2H_5$ und kocht für 4 Stunden unter Rückfluß. Vom ausgefallenen Festprodukt wird abfiltriert. Die gewünschte Verbindung erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

Ausbeute: 4 g (61,5%)

Die Substanz ist sehr hygroskopisch.

$C_6H_{14}N_2O$

(130,19)

IR (Film): 1635 cm^{-1} (C=N); 960 cm^{-1} (N-O)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,32 ppm (s, 9 H); 3,5 ppm (s, 3 H);
ca. 5,8 ppm (N-H); 7,3 ppm (s, 1 H)

MS: m/e = 130 (M^+)

VI.4 Erzeugung der Aminyloxide

Sämtliche ESR-Spektren der Aminyloxide wurden mit dem Gerät Varian EE 12 aufgenommen. Zur Bestrahlung der Proben diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (HBO 500).

Die ESR-Röhrchen wurden vor Gebrauch bei 0,1 Torr sorgfältig ausgeheizt, um den an der Glasoberfläche haftenden Wasserfilm zu entfernen.

Für die Abfangreaktionen mit Sauerstoff wurden die entsprechenden Ausgangsverbindungen (ca. 10 - 20 mg in 0,5 ml gereinigtem und getrocknetem Lösungsmittel) in ein ESR-Röhrchen gegeben und durch mehrmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (0,1 Torr) und Auftauen entgast.

Anschließend wurden etwa 3 - 6 ml eines 1:1-Gemisches aus Sauerstoff (^{17}O-Gehalt ca. 22%) und Stickstoff in das ESR-Röhrchen kondensiert und es danach abgeschmolzen. Durch Bestrahlen wurden die Ausgangsverbindungen zersetzt. Falls möglich, befreit man vom überschüssigen Sauerstoff und nimmt nach erneutem Abschmelzen das ESR-Spektrum auf.

Auf spezielle Arbeitsmethoden wird im jeweiligen Falle gesondert eingegangen.

VI.4.1 Erzeugung der Aminyloxide aus Tetrazenen

Die bicyclischen Aminyloxide 6 - 8 und 49 lassen sich nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Photolyse der entsprechenden Tetrazene in Gegenwart von Sauerstoff darstellen. Alle vier Aminyloxide sind über längere Zeit stabil.

VI.4.2 Erzeugung der Aminyloxide aus N-Nitrosoverbindungen

Das N-Methyl-N-acetyl-aminyloxid 83 läßt sich durch Photolyse der entsprechenden N-Nitrosoverbindung 82 bei -60° C in Gegenwart von Sauerstoffgas darstellen[20]. Vom überschüssigen Sauerstoff befreit man, indem im eingefrorenen Zustand evakuiert wird (0,1 Torr).

VI.4.3 Erzeugung der Aminyloxide aus N-Chlorverbindungen

a) N-tert.-Butyl-N-methoxycarbonyl-aminyloxid 15

Bestrahlt man im eingefrorenen Zustand eine Mischung aus N-tert.-Butyl-N-methoxycarbonyl-N-chlor-amin 76 und n-Hexan in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas, so registriert man nach einiger Zeit sehr breite Signale. Vorsichtiges Auftauen der Lösung auf -30° C ermöglicht das Vermessen der ^{17}O-Satelliten. Eine geringfügige Verbesserung des Spektrums läßt sich erreichen, wenn im Hochvakuum bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs für ca. 30 Minuten evakuiert wird.

b) N-tert.-Butyl-sulfonamidyl-oxid 60[115)]

Eine ca. 30%ige Lösung von N-tert.-Butyl-N-chlor-sulfonamid[116)] 62 in n-Hexan wird bei -30 bis -50° C in Gegenwart von Sauerstoffgas für maximal 10 Sekunden bestrahlt. Zu langes Belichten verringert die Radikalkonzentration. Das Aminyloxid ist nur für wenige Minuten beständig. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt bei 0° C. Vom überschüssigen Sauerstoff kann nicht befreit werden.

c) N-tert.-Butyl-N-trimethylsiloxy-aminyloxid 68

Durch ständige Photolyse von N-tert.-Butyl-N-trimethylsilyl-N-chlor-amin 66[125] in n-Hexan bei -80° C in Gegenwart von Sauerstoffgas, erhält man das Aminyloxid 68. Ueberschüssiger Sauerstoff konnte nicht entfernt werden.

VI.4.4 Erzeugung der Aminyloxide durch Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas

a) 4,4,5,5-Tetra-methyl-2-phenyl-imidazolinyl-N-oxid 4a

Man löst etwa 30 mg des entsprechenden Imidazolin 32 in etwa einem Milliliter eines Gemisches aus Toluol und Di-tert.-butyl-peroxid (2:1) und kondensiert 5 ml mit dem ^{17}O-Isotop angereichertes Sauerstoffgas ein. In der ESR-Meßzelle wird für etwa 3 Minuten bei Raumtemperatur mit der Quecksilber-Höchstdrucklampe bestrahlt. Nach dem Abtrennen des nicht umgesetzten Sauerstoffgases läßt sich das Aminyloxid 4a nachweisen.

b) 4,4,5,5-Tetra-methyl-2-phenyl-imidazolinyl-N,N'-dioxid 5a

Setzt man das Imidazolin 32 in einem Gemisch aus Cumol und Di-tert.-butyl-peroxid (2:1) als Lösungsmittel un-

ter photolytischen Bedingungen bei tiefen Temperaturen (ca. -100° C) mit Sauerstoffgas um, so kann man nach dem Entfernen überschüssigen Sauerstoffs bei Raumtemperatur das Radikal 5a registrieren.

c) N-tert.-Butyl-N-methyl-aminyloxid 3

Eine Lösung von N-tert.-Butyl-N-methyl-amin 28[43)] in Toluol wird mit α,α'-Azo-iso-butyronitril versetzt und dann Sauerstoffgas einkondensiert. Photolyse und Abziehen des nicht umgesetzten Sauerstoffs ergibt das Aminyloxid 3.
Mit Di-tert.-butyl-peroxid bzw. tert.-Butyl-hydroperoxid erhält man nur sehr geringe Radikalkonzentrationen. Mit Di-benzoyl-peroxid kann auch das Aminyloxid 3 nachgewiesen werden, aber es sind keine ^{17}O-Satelliten--Kopplungen vorhanden. Der aufgenommene Sauerstoff im Radikal 3 stammt aus dem Di-benzoyl-peroxid.

d) N-tert.-Butyl-N-methoxy-aminyloxid 10

Eine 20%ige Lösung von N-tert.-Butyl-O-methyl-hydroxyl-amin 52[99)] in einem Gemisch aus n-Hexan und Di--tert.-butyl-peroxid (3:1) wird in Gegenwart von Sauerstoffgas bei -60° C bestrahlt. Es bildet sich zunächst das Aminylradikal 53. Die Lösung wird des öfteren geschüttelt, dabei bildet sich das Aminyloxid 10. Vom restlichen Sauerstoff kann nur unvoll-

ständig abgetrennt werden.

d) N-tert.-Butyl-N-cyano-aminyloxid 81

Eine ca. 30%ige Lösung von tert.-Butyl-cyanamid 79[134] in einem Gemisch aus Toluol und Di-tert.-butyl-peroxid (2:1) wird in Gegenwart von $^{17}O_2$-Gas für 30 Sekunden bestrahlt. Der überschüssige Sauerstoff konnte leicht entfernt werden. Das Aminyloxid ist über längere Zeit stabil.

VI.4.5 Erzeugung der Aminyloxide durch Abfangreaktionen mit ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitroso-propan 19

a) N-(Ethylthio)-N-tert.-butyl-aminyloxid 12

Einige Milliliter vom isotopenmarkierten 2-Methyl--2-nitroso-propan 19 werden im Quarzrohr mit einigen Tropfen Ethanthiol 56 und Di-tert.-butyl-peroxid versetzt und sorgfältig vom Luftsauerstoff befreit. Bestrahlt man die Lösung anschließend permanent bei -100° C, so erhält man das Aminyloxid 12.

Taut man die Lösung unter photolytischen Bedingungen auf -40° C auf, so verschwindet das Aminyloxid 12 und man registriert das Di-alkyl-aminyloxid 59.

b) N-tert.-Butyl-N-trifluormethyl-aminyloxid 50[92)]

Bei 0° C wird für eine Stunde Trifluormethyljodid-Gas in eine Lösung von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in Toluol eingeleitet. Das ESR-Röhrchen wird abgeschmolzen und die Lösung in der Meßzelle nur wenige Sekunden lang bestrahlt. Erst jetzt wird die Reaktionsmischung vom Luftsauerstoff befreit. Die Temperatur sollte bei diesem Vorgang -30° C nicht überschreiten, da auf diese Weise noch nicht umgesetztes Trifluormethyljodid-Gas in der Lösung gehalten werden kann. Das Aminyloxid 50 ist bei Raumtemperatur für ca. 10 Minuten stabil. Erneutes Bestrahlen ergibt neben wenig 50 in erster Linie Di-tert.-butyl-aminyloxid 2.

c) N-tert.-Butyl-N-trichlormethyl-aminyloxid 51[93)]

Setzt man nach der Vorschrift von de Boer et al.[93)] 2-Methyl-2-nitroso-propan 19, Trichlorbrommethan und Di-benzoyl-peroxid miteinander um, so erhält man ohne Belichtung sofort das Aminyloxid 51. Unter den hier angewendeten Bedingungen ist eine Weiterreaktion zu Folgeradikalen nicht beobachtet worden.

d) N-tert.-Butyl-N-dimethylphosphit-aminyloxid 75

Für die ^{17}O-Markierung des Aminyloxids 75 mußte die toluolische Lösung des 2-Methyl-2-nitroso-propans 19 besonders vorbehandelt werden. Man schüttelt die Lösung mehrfach mit einer gesättigten Kaliumcarbonat--Lösung, anschließend mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure und wieder mehrfach mit Wasser. Man trocknet über Magnesiumsulfat.

Die so vorbehandelte toluolische (oder benzolische) Lösung der Nitrosoverbindung 19 wird mit einigen Tropfen Di-methyl-phosphit 73 und einigen Tropfen Di-tert.--butyl-peroxid versetzt und dann vom Luftsauerstoff befreit. Kurzzeitige Photolyse bei Raumtemperatur ergibt das Aminyloxid 75 in ausreichender Konzentration.

VI.4.6 Erzeugung der Anionradikale

a) 2-Methyl-2-nitro-propan-anionradikal 63

In ein ESR-Doppelrohr gibt man in den einen Schenkel eine Lösung von 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 in n-Hexan und in den anderen Schenkel festes Kalium-tert.-butylat. In das vom Luftsauerstoff befreite ESR-Rohr kondensiert man 6 ml mit dem ^{17}O-Isotop angereichertes Sauerstoffgas. Beim Mischen der n-Hexanlösung mit dem Kalium-tert.-

-butylat bildet sich das Anionradikal 63. Vom überschüssigen Sauerstoff kann nicht abgetrennt werden.

b) 2-Methyl-2-nitroso-propan-anionradikal 64

Verfährt man wie bei der Darstellung des Anionradikals 63 und kondensiert aber keinen Isotopensauerstoff ein, so erhält man beim Mischen des Kalium-tert.-butylat mit der n-Hexanlösung das Anionradikal 64, wenn man isotopenmarkiertes 2-Methyl-2-nitroso-propan 19 einsetzt.

VI.4.7 Erzeugung der Aminyloxide durch Abfangreaktionen mit ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitro-propan 20

a) N-tert.-Butyl-N-triethylsiloxy-aminyloxid 68

Etwa ein Milliliter einer Lösung von ^{17}O-markiertem 2-Methyl-2-nitro-propan in n-Hexan wird mit einigen Tropfen Di-tert.-butyl-peroxid und einigen Tropfen Triethylsilan 67 versetzt und sorgfältig vom Luftsauerstoff befreit. Kurzzeitiges Bestrahlen in der Meßzelle ergibt das Aminyloxid 68. Das Radikal ist etwa eine Stunde lang stabil.

b) N-tert.-Butyl-N-trimethylstannoxy-aminyloxid 69

Zu einer Lösung aus isotopenmarkiertem 2-Methyl-2-nitro-propan 20 in n-Hexan werden einige Tropfen Hexamethyl-distannyl gegeben und sorgfältig nach dem bekannten Verfahren vom Luftsauerstoff befreit. Ständige Photolyse bei Raumtemperatur ergibt das Aminyloxid 69. Das Radikal ist ca. 20 Minuten lang stabil.

VI.4.8 Erzeugung der Aminyloxide durch Umsetzen mit ^{17}O-markiertem tert.-Butyl-hydroxylamin 18

a) N-tert.-Butyl-N-piperidinyl-aminyloxid 11

Einige Milligramm von ^{17}O-markiertem tert.-Butyl-hydroxylamin 18 in Form seines Hydrochlorids werden im ESR-Rohr mit Piperidin als Lösungsmittel versetzt. Zu dieser Lösung wird Bleidioxid gegeben und dann kräftig geschüttelt. Zunächst sind eine Anzahl von Radikalen zu beobachten (z.B. 2 und 64). Bei weiterer Zugabe von Piperidin bildet sich überraschenderweise das Aminyloxid 11. Man befreit rasch vom Luftsauerstoff. Die Radikalkonzentration konnte für längere Zeit dadurch aufrecht erhalten werden, indem man nach jeder Messung die Lösung gut durchmischte.

b) N-tert.-Butyl-N-piperidinylcarbonyl-aminyloxid 16[69)]

Etwa 20 mg des ^{17}O-markierten tert.-Butyl-hydroxylamins 20 in Form seines Hydrochlorids werden in 20 ml Benzol suspendiert und mit ungefähr 10 - 12 Tropfen Triethylamin umgesetzt. Zu dieser Lösung tropft man unter Eiskühlung 8 ml einer mit Phosgen gesättigten Benzollösung und läßt etwa 20 Minuten lang rühren. Es wird vom ausgefallenen Festprodukt abfiltriert. Man engt die Lösung so weit ein, bis der Phosgengeruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Das gelbliche Oël kann mit Benzol aufgenommen werden (5 ml). Man gibt 2 ml Piperidin zu und rührt für 10 Minuten. Die Lösung wird direkt in das ESR-Röhrchen filtriert. Man oxidiert mit Bleidioxid, entfernt den Luftsauerstoff und vermißt das Aminyloxid 16.

c) N-tert.-Butyl-N-chlorcarbonyl-aminyloxid 17[69)]

Für die Darstellung des Aminyloxids 17 verfährt man analog zu der Vorschrift für das Aminyloxid 16. Man verzichtet aber auf das Entfernen von überschüssigem Phosgen sondern oxidiert die Lösung mit Bleidioxid. Nach dem Evakuieren läßt sich das Aminyloxid vermessen.

VI.4.9 Erzeugung des N^1-tert.-Butyl-N^2-methyl-formamidinyl-N^2-oxid 86

Eine etwa 10^{-3}molare Lösung des N^1-tert.-Butyl-N^2-methyl-formamidin-N^2-oxid 89 wurde in Toluol mit Bleidioxid ca. 2 Minuten lang geschüttelt und nach dem Abfiltrieren auf ca. 10^{-4} mol/l verdünnt. Nach dem Befreien vom Luftsauerstoff wurde das Probenröhrchen abgeschmolzen und Amidinyloxid 86 vermessen.

Literaturverzeichnis

1a) E.G. Rosantsev und V.D. Sholle; Synthesis 190, 401 (1971)

b) E.G. Rosantsev; Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press London (1970)

c) S.F. Nelson; In Free Radicals Vol. II S. 534 ff, Wiley New York (1975)

d) H.G.Aurich und W. Weiss; Topics Curr.Chem. 59, 65 (1975)

2) T.D. Davis, R.E. Christofferson und G.M. Maggiora; J.Am.Chem.Soc. 97, 1347 (1975)

3) M.Karplus und G.K. Fraenkel; J.Chem.Phys. 35, 1312 (1967)

4) K. Hahn; Dissertation Marburg 1976

5) H.G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss; Tetrahedron 33, 969 (1977)

6) R.N. Shibeava; Zh.Strukt.Khim. 16, 330 (1975) engl. trans.: J.Struct.Chem. USSR 16, 318 (1975)

7) H. Hayat und B. Silver; J.Phys.Chem. 77, 72 (1973)

8) A.H. Cohen und B.M. Hoffmann; J.Phys.Chem. 78, 1313 (1974)

9) A. Rassat und P. Rey; Tetrahedron 29, 1599 (1973)

10) Y. Ellinger, R. Sutra, R. Rassat,J. Donady und G. Berthier; J.Am.Chem.Soc. 97, 476 (1975)

11) W.D. Blackley und R.R. Reinhard; J.Am.Chem.Soc. 87, 802 (1965)

12) R.N. Hazeldine und M.J. Stevenson; J.Chem.Soc. (C) 1966, 901

13) R. West und P. Boudjouk; J.Am.Chem.Soc. 93, 5901 (1971)

14) R. West, P. Boudjouk und A. Matuszko; J.Am.Chem.Soc. 91, 5184 (1969)

15) T.C. Jenkins, M.J. Perkins und B. Terem; Tetrahedron Lett. 1978, 2925

16) Darstellung nach: J.R. Roberts und K.U. Ingold; J.Am.Chem.Soc. 95, 3228 (1973)

17) S.F. Nelson und R.T. Landis II; J.Am.Chem.Soc. 95, 8707 (1973)

18) F.A. Neugebauer und S. Bamberger; Chem.Ber. 105, 2058 (1972)

19) Darstellung nach: T. Koenig et.al.; J.Am.Chem. Soc. 96, 4573 (1974)

20) E. Flesia und J.M. Suzur; Org.Magn.Res. 11, 123 (1978)

21) E. Janzen; Acc.Chem.Res. 4, 31 (1971)

22) J.M. Perkins; Essays on Free Radical Chemistry, Special Publication 24, S. 97 ff, The Chemical Society London (1970)

23) E. Janzen und J.C. Gerlock; J.Am.Chem.Soc. 91, 3108 (1969)

24) D.J. Cowley und L.H. Sutcliffe; J.Chem.Soc. (B) 1970, 569

25) J.A. Maassen und Th.J. de Boer; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 91, 1329 (1972)

26) F.J.G. Brockhoven, Th.A.B.M. Bolsmann und Th.J. de Boer; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 96, 12 (1977)

27) O. Exner und B. Kakac; Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 1656 (1963)

28) P.A.S. Smith, H.R. Alul und R.C. Baumgarten; J.Am.Chem.Soc. 86, 1144 (1964)

29) z.B. J.H. Boyer; J.Org.Chem. 33, 4554 (1969)

30) Th.J. de Boer; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 89, 169 (1970)

31) J.R.L. Smith, B.A.J. Shaw, A.M. Jeffrey und D.B. Jerina; J.C.S. Perkin II 1977, 1583

32) H. Hayat und B. Silver; J.Phys.Chem. 77, 72 (1973)

33) J.C. Stowell; J.Org.Chem. 36, 3055 (1971)

34) R.J. Faber, F.W. Markley und J.A. Weil; J.Chem.Phys. 46, 1652 (1967)

35) A. Machor, Th.A.J.W. Wajer, Th.J. de Boer und J.D.W. van Voorst; Tetrahedron Lett. 1966, 2115

36) K. Scheffler und H.B. Stegmann; "Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag Berlin (1970), S. 142 ff

37) ebenda S. 181 ff

38) C. Reichhardt und K. Dimroth; Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968/68)

39) H.G. Aurich, W. Dersch und H. Forster; Chem.Ber. 106, 2854 (1973)

40) B.R. Knauer und J.J. Napier; J.Am.Chem.Soc. 98, 4395 (1976)

41) N. Kornblum; J.Org.Chem. 37, 2050 (1972)

42) D.H. Barton; J.C.S. Perkin I 1977, 924

43) A.F. Meiners, C. Bolze, A.L. Scherer und F.V. Morriss; J.Org.Chem. 23, 1122 (1958)

44) D. Seebach und D. Enders; Chem.Ber. 108, 1303 (1975)

45) G. Neurath, B. Pirmann und M. Dünger; Chem.Ber. 97, 1631 (1964)

46) P.D. Sullivan und E.M. Enger; Adv.Magn.Res. 9, S. 30 ff, Academic Press London (1977)

47) L.E.G. Erikson und A. Ehrenberg; Acta Chem.Scand. 98, 1437 (1964)

48) W.C. Danen; Am.Soc. 92, 5235 (1970)

49) E.F. Ullmann, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock und R. Darcy; J.Am.Chem.Soc. 94, 7041 (1972) und frühere Arbeiten

50) R. Sayre; J.Am.Chem.Soc. 77, 6689 (1955)

51) G. Forssel; Ber.Deut.Chem.Ges. 25, 2132 (1892)

52) E.F. Ullmann, L. Call und J.J. Osiecki; J.Org.Chem. 35, 3623 (1970)

53) D.G.B. Boocock, R. Darcy und E.F. Ullmann; J.Am.Chem.Soc. 90, 5945 (1968)

54) J.W. Neely, G.F. Hatch und R.W. Kreilick; J.Am.Chem.Soc. 96, 652 (1974)

55) J.W. Neely, C.H. Land und R.W. Kreilick; Mol.Phys. 29, 1663 (1975)

56) A.D. McLachlan; Mol.Phys. 3, 233 (1960)

57) I. Lotz; Dissertation Marburg 1976

58) H.G. Aurich, E. Deuschle und I. Lotz; J.Chem. Res. (S) 1977, 248; J.Chem.Res. (M) 1977, 2878

59) M. McConnell; J.Chem.Phys. 24, 764 (1956)

60) L.C. Snyder und T. Amos; J.Chem.Phys. 42, 3670 (1965)

61) A.D. McLachlan; Mol.Phys. 1, 233 (1958)

62) S.N. Ghirofu, R. Darcy und M. Conlon; J.C.S. Perkin I 1977, 651

63) J.A. D'Anna und J.H. Wharton; J.Chem.Phys. 53, 4047 (1970)

64a) K. Volkamer und H.W. Zimmermann; Chem.Ber. 103, 296 (1970)

b) K. Volkamer, H. Baumgärtel und H.W. Zimmermann; Angew.Chem. 79, 941 (1967)

65) H. Lettau; Z.f.Chem. 11, 10 (1971)

66) E.E. Glover; J.C.S. Perkin I 1976, 367

67) A.T. Balaban, P.J. Halls und A.R. Katritzky; Chem.Ind. 1968, 651

68) F. Minisci, R. Galli und A. Quilico; Tetrahedron Lett. 1963, 785

69) K. Stork; Dissertation Marburg 1974

70) M.N. Sheng und A.R. Darcy; J.Org.Chem. 28, 736 (1975)

71) R.M. Dupeyre und A. Rassat; J.Am.Chem.Soc. 88, 3180 (1966)

72) G.D. Mendenhall und K.U. Ingold; J.Am.Chem.Soc. 95, 6390 (1973)

73) ebenda S. 6395

74) H.G. Aurich und H. Czepluch; Tetrahedron Lett. 1978, 1187

75) analog: Sandoz Ltd. Neth. Appl. 6500007 (1965) siehe Chem.Abs. 64 P 2066a (1966)

76) M. Shimiazu und F. Uchimaru; Chem.Pharm.Bull. 9, 300 (1961); siehe Chem.Abs. 56, 10092h (1962)

77) A.C. Cope et al.; Org.Synth. Coll.Vol. I, 816 (1932)

78) R. Robinson; J.Chem.Soc. 111, 762, 876 (1917)

79a) C. Schöpf und G. Lehmann; Ann. 518, 1 (1935)

b) C. Schöpf; Angew.Chem. 50, 779, 797 (1937)

80) R. Adams et al.; Org.Synth. Coll.Vol. I, 9 (1932)

81) Verbindung 43b: C. Bernardi und G. Borisio; J.C.S. Chem.Comm. 1974, 690

82) Verbindung 45a: C.R. Kessel und S.F. Nelson; J.Am.Chem.Soc. 99, 2391 (1977)

83) J. Morishima, K. Yoshikawa, K. Bekhi, M. Kohno und K. Arita; J.Am.Chem.Soc. 95, 5815 (1973)

84) R.R. Fraser und R.B. Swingle; Can.J.Chem. 48, 2065 (1970)

85) P.B. Dervan und T. Uyehara; J.C.S. Chem.Comm. 12, 469 (1976)

Ich danke Herrn Prof. Dr. P.B. Dervan für die Uebersendung einer detaillierten Arbeitsvorschrift

86) R.H. Wiley und H. Kraus; J.Org.Chem. 22, 994 (1957)

87a) E. Janzen; Topics in Stereochemistry Vol. 6, S. 177 ff, Wiley-Interscience London

b) V. Malatesta und K.U. Ingold; J.Am.Chem.Soc. 95, 6404 (1973)

88) D.J. Scheidler und R.J. Bolten; J.Am.Chem.Soc. 88, 371 (1966)

89) W.A. Sheppard; J.Am.Chem.Soc. 87, 2410 (1965)

90) G.R. Underwood und V.L. Vogel; Mol.Phys. 19, 621 (1970)

91) D. Griller; J.Am.Chem.Soc. 100, 5240 (1978)

92) K.J. Klabunde; Am.Soc. 70, 2427 (1970)

93) J.W. Hartgerink, J.B.F.N. Engberts und Th.J. de Boer; Tetrahedron Lett. 1971, 2709

94) M.J. Perkins; J.C.S. Perkin II 1972, 501

95) A.G.A. Razuveau, G.A. Abakumov und V.K. Chekasov; Dokl.Akad.Nauk. SSSR 212, 374 (1973); engl. transl. ebenda S. 737

96) R.G. Gasanov, J.J. Kandror und R.Kh. Freidlina; Dokl.Akad.Nauk. SSSR 226, 342 (1976); engl. transl. ebenda S.31

97) F. Williams und J.A. Wargon; J.Am.Chem.Soc. 94, 7917 (1972)

98) S.M. Shein und J.J. Bil'kis; Tetrahedron 31, 969 (1975)

99) N. Kreutzkamp und P. Messinger; Chem.Ber. 100, 3463 (1967)

100) J. Pfab; Tetrahedron Lett. 1978, 843

101) J.A. Howard und J.C. Tait; Can.J.Chem. 56, 176 (1978)

102) A. Zweig, W.G. Hodgson und W.H. Jura; J.Am.Chem. Soc. 86, 4124 (1964)

103) W.F. Forbes und P.D. Sullivan; Can.J.Chem. 44, 1501 (1966)

104) W.F. Forbes, P.D. Sullivan und H.M. Wang; J.Am.Chem.Soc. 89, 2705 (1967)

105) K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland und A. Schweig; Angew.Chem. 79, 69 (1967)

106) S.M. Shein und J.J. Bil'kis; Zh.Strukt.Khim. 17, 203 (1976)

107) E. Flesia und J.M. Suzur; Tetrahedron Lett. 1974, 123

108) D.E. Edwards, D.H. Paskovich und A.H. Reddock; Can.J.Chem. 59, 978 (1973)

109) Y. Miura, H. Asada und M. Kinoshita; Bull.Chem. Soc.Jap. 50, 1855 (1977)

110) F. Williams; J.C.S. Chem.Comm. 1975, 947

111) J.H. Leaver, G.C. Ramsey und E. Suzuki; Aust. J.Chem. 22, 1891, 1899 (1969)

112) J.J. Kandror, R.G. Gasanov und R.Kh. Freidlina; Tetrahedron Lett. 1976, 1075

113) G. Zomer und J.B.F.N. Engberts; Tetrahedron Lett. 1977, 3909

114) Th.A.J.W. Wajer, H.W. Geluk, J.B.F.N. Engberts und Th.J. de Boer; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 89, 696 (1970)

115a) W.C. Danen und R.W. Gellert; J.Am.Chem.Soc. 94, 6553 (1972)

b) R.W. Gellert; Dissertation Manhattan/Kansas (USA) 1973

116) A.E. Fuller und W.J. Hickinbottom; J.Chem.Soc. 1965, 3228

117) P.M. Carbon, B.C. Gilbert,H.A.H. Laue, R.O.C. Norman und R.C. Searly; J.C.S. Perkin II 1975, 1245

118) W. Dersch; Dissertation Marburg 1974

119a) A.K. Hoffmann, W.G. Hodgson, A.C. Maride und W.H. Jura; J.Am.Chem.Soc. 86, 631 (1964)

b) A.K. Hoffmann, W.H. Jura und W.G. Hodgson; J.Am.Chem.Soc. 83, 4675 (1961)

120) Siehe auch: W.A. Waters; J.C.S. Chem.Comm. 1972, 1087

121a) P.H. Rieger und G.K. Fraenkel; J.Chem.Phys. 39, 609 (1963)

b) G.H. Wagniere; In The Chemistry of the Nitro- and Nitrosogroups Part I, S. 54 ff, Wiley London (1969)

122a) W. Ahrens und A. Berndt; Tetrahedron Lett. 1974, 3741

b) K. Hahn; Dissertation Marburg 1976, S. 93

123) R.M. Pike; J.Org.Chem. 26, 232 (1961)

124) analog: R. Sauer und R. Hasch; J.Am.Chem.Soc. 68, 241 (1946)

125) N. Wiberg und F. Raschig; J.Organomet.Chem. 10, 15 (1967)

126) G.F. Pedulli, P.P. Zanirato, A. Alberti und M. Tiecco; J.C.S. Perkin II 1975, 293

127) L. Lunazzi, G. Placucci und N. Ronchi; J.C.S. Perkin II 1977, 1132

128) C.M. Camaggi et al.; J.C.S. Perkin II 1974, 1195

129) H. Karlson und G. Lagercrantz; Acta Chem.Scand. 24, 3411 (1970)

130) G.K. Boeckstein und H.M. Buck; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 92, 1095 (1973)

131) P.D. Tordo, M. Boyer, V. Cerri und F. Vila; Phosphurus and Sulphur 3, 373 (1977)

132) analog: E.H. White; J.Am.Chem.Soc. 77, 6008 (1955)

133) P.T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoita und A.T. Balaban; Rev.Roum.Chem. 14, 385 (1969)

134) T. Mukaijama, S. Ohishi und H. Takamura; Bull.Chem.Soc.Jap. 27, 416 (1954)

135) E.G. Janzen, E.R. Davis und D.E. Nutter jr.; Tetrahedron Lett. 1978, 3309

136) P.H. Rieger und G.K. Fraenkel; J.Chem.Phys. 37, 2795 (1962)

137) vergl.: E. Deuschle; Dißertation Marburg 1978

138) K. Scheffler und H.B. Stegmann; "Elektronenspin-resonanz", Springer-Verlag Berlin (1970) S. 194

139) E. Heilbronner und H. Bock; Das HMO-Modell.... Band I, S. 155, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße (1968)

140) A. Streitwieser; Molecular Orbital Theory, S. 135, Wiley New York (1961)

141) A. Hudson; J.C.S. Farad.Trans. II 1976, 855

142) T.C. Jenkins, M.J. Perkins und N.P. Siew; J.C.S. Chem.Comm. 1975, 880

143) B.G. Segal, M. Kaplan und G.K. Fraenkel; J.Chem.Phys. 43, 4191 (1965)

144) K. Scheffler und H.B. Stegmann; Ber.d.Bunsenges. f.phys.Chem. 67, 864 (1963)

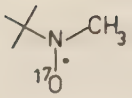
145) P.H.H. Fischer und F.A. Neugebauer; Z.f.Naturf. 19a, 151 (1964)

146) D.H. Aue und D. Thomas; J.Org.Chem. 39, 3859 (1974)

147) E. Beckmann; Ann. 365, 201 (1909)

148) analog: J.W. Boehmer; Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 55, 379 (1936)

A n h a n g

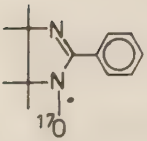


3

a^N = 15,57 G

a^O = 19,35 G

a^H = 11,58 G (3 H)

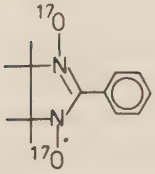


4a

a_1^N = 9,15 G

a_2^N = 4,25 G

a^O = 18,10 G



5a

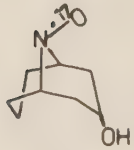
a^N = 7,30 G (2 N)

a^O = 12,20 G

6

a^N = 18,40 G

a^O = 19,60 G



49

a^N = 18,30 G

a^O = 19,50 G

a^H = 0,60 G (2 H)

7

a^N = 19,60 G

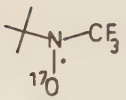
a^O = 19,80 G

a^H = 5,13 G (2 H)

8

a^N = 21,10 G

a^O = 20,30 G

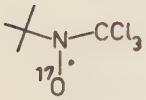


50

a^N = 12,25 G

a^O = 21,25 G

a^F = 12,25 G (3 F)

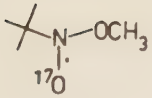


51

a^N = 12,75 G

a^O = 20,20 G (± 0,2 G)

a^{Cl} = 2,40 G (3 Cl)

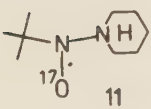


10

a^N = 29,85 G

a^O = 18,35 G

a^H = 1,56 G (3 H)



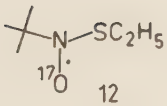
11

a_1^N = 18,20 G

a_2^N = 0,88 G

a^O = 19,20 G

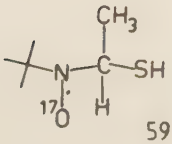
a^H = 0,88 G (2 H)



12

a^N = 18,00 G

a^O = 17,95 G



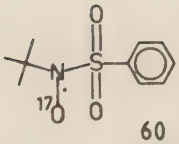
59

a^N = 13,90 G

a^O = 20,30 G

a^H = 3,75 G (1 H)

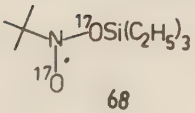
a^H = 0,25 G (Anzahl der Protonen unbestimmt)



60

a^N = 11,90 G

a^O = 21,20 G

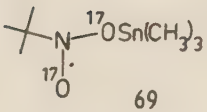


68

a^N = 29,30 G

a_1^O = 18,10 G

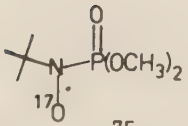
a_2^O = 5,80 G



69

a^N = 29,20 G

a^O = 12,85 G (2 O?)

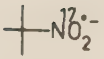


75

a^N = 10,10 G

a^O = 21,00 G

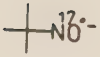
a^P = 12,80 G



63

a^N = 28,0 G

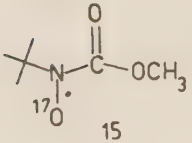
a^O = 5,1 G



64

a^N = 12,10 G

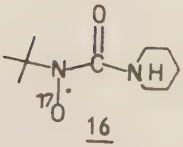
a^O = 14,20 G



15

a^N = 8,30 G

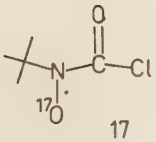
a^O = 21,50 G



16

a^N = 11,55 G

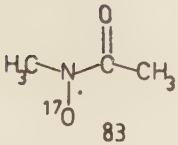
a^O = 20,25 G



17

a^N = 6,75 G

a^O = 20,80 G

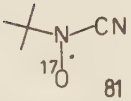


83

a^N = 7,25 G

a^O = 20,50 G

a^H = 8,50 G (3 H)



81

a_1^N = 9,25 G

a_2^N = 1,70 G

a^O = 20,60 G

Herrn Professor Dr. H.G. Aurich,

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich für seine in zahlreichen Diskussionen
gewährte Unterstützung.

L e b e n s l a u f

Name:	Hartmut Czepluch
Geburtsdatum:	8. Juli 1948
Geburtsort:	Bad Harzburg
Familienstand:	verheiratet
Ehefrau:	Dirgis Czepluch, geb. Paul, Verwaltungsangestellte
Eltern:	Heinz Czepluch, Bergmann Irmgard Czepluch, geb. Henschel, Hausfrau
Ausbildung:	
1955 - 1959	Volksschule Bündheim
1959 - 1965	Mittelschule Bad Harzburg Abschluß: Mittlere Reife
1965 - 1968	Lehre als Chemielaborant bei der Preussag AG -Metall- Hüttenwerke Harz, Goslar Gewerbliche Berufs- und Berufsfachschule, Goslar Abschluß: Lehrabschluß als Chemielaborant
1966 - 1968	Berufsaufbauschule Bad Harzburg, Fachrichtung "Technik", in Abendschulform Abschluß: Fachschulreife
1968 - 1971	Braunschweig-Kolleg "Institut zur Erlangung der Hochschulreife" Abschluß: Hochschulreife

Sommersem. 1971	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Oktober 1973	Vordiplom
Oktober 1975	Hauptdiplom
Oktober 1975 -August 1976	Anfertigung der Diplomarbeit auf dem Gebiet der Photochemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. G. Aurich
Oktober 1976 -November 1978	Anfertigung der Dissertation auf organisch-präparativem Gebiet

Während meines Studiums war ich für mehrere Semester als studentische Hilfskraft bzw. als studentischer Tutor im Rahmen der Anfängerausbildung am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg tätig.
Seit August 1977 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter bei der Philipps-Universität Marburg beschäftigt.